

ENERGÍAS DE DISPERSIÓN Y SURFACTANTES EN UNA SOLUCIÓN DE NANOTUBOS  
DE CARBONO EN AGUA: APLICACIONES EN PASTAS DE CEMENTO PORTLAND



LAURA MARÍA ECHEVERRY CARDONA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA  
MAESTRIA EN CIENCIAS-FISICA  
MANIZALES  
2020

ENERGÍAS DE DISPERSIÓN Y SURFACTANTES EN UNA SOLUCIÓN DE NANOTUBOS  
DE CARBONO EN AGUA: APLICACIONES EN PASTAS DE CEMENTO PORTLAND  
Dispersion energies and surfactants in a carbon nanotube in water solution: applications in  
portland cement pastes

LAURA MARÍA ECHEVERRY CARDONA

Memoria de Tesis de Maestría presentada como requisito parcial para optar al título de Magíster  
en Ciencias-Física.

Directora: PhD. ELISABETH RESTREPO PARRA  
Codirector: PhD. JORGE HERNÁN QUINTERO OROZCO

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA  
MAESTRIA EN CIENCIAS-FISICA  
MANIZALES  
2020

A DIOS POR HABERME OTORGADO UNOS ABUELOS, PADRES, HERMANA Y  
ESPOSO TAN MARAVILLOSOS, QUIENES SIEMPRE HAN CREÍDO EN MÍ, DÁNDOME  
EJEMPLO DE SUPERACIÓN, HUMILDAD Y SACRIFICIO

## **AGRADECIMIENTOS**

- A la Universidad Nacional sede Manizales por su apoyo en el proceso de aprendizaje de la maestría y en el desarrollo del proyecto de investigación.
- A la profesora Elisabeth Restrepo Parra, por dar su voto de confianza a mi tema de investigación y por sus aportes día a día a mi proyecto de grado a través de su apoyo incondicional y valiosas enseñanzas.
- Al director del Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, el profesor Pedro José Arango Arango, por permitir se parte de un gran equipo de trabajo.
- A mis compañeros del laboratorio de Física del Plasma y mis amigos. Siempre dispuestos a brindar su apoyo, compartir ideas y escuchar con paciencia los frecuentes desahogos.
- A el profesor Jorge Hernán Quintero por su codirección, por compartir sus conocimientos y guiarme en este mundo de los nanotubos.
- Al grupo de investigación del Laboratorio de ciencia de superficies (SurfLab), de la Universidad Industrial de Santander.
- Al programa de monitores académicos de posgrados y a la beca-pasantía jóvenes investigadores 2018, por brindarme recursos económicos para realizar mis estudios.
- A toda mi familia y esposo, siempre ahí, dispuestos a apoyarme en todos los problemas y a celebrar juntos los logros.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>4</b>
<b>LISTAS DE TABLAS .....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....</b>	<b>11</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>14</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>17</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>17</b>
1.1 Introducción, Motivación y Antecedentes .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
1.2.1 Objetivo general .....	23
1.2.2    Objetivos específicos .....	23
<b>CAPÍTULO II .....</b>	<b>24</b>
<b>MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>24</b>
2.1 Cemento .....	28
1.    2. Nanotubos de carbono .....	31
2.5 Técnicas de caracterización MWCNT .....	40
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>49</b>
<b>METODOLOGÍA .....</b>	<b>49</b>
3.1 Materiales .....	50
3.2 Equipos .....	51
3.3 Procedimiento experimental.....	53

3.2.1 Dispersión de los MWCNT .....	53
3.2.2 Caracterización de dispersiones .....	58
3.2.3 Preparación de probetas.....	59
3.2.4. Ensayo sobre probetas.....	62
3.2.5 Esquema de metodología.....	63
<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>64</b>
<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS .....</b>	<b>64</b>
4.2 Espectroscopia UV-vis.....	69
4.3 Potencial Zeta .....	73
4.4 Pruebas mecánicas .....	76
4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	85
<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>90</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>90</b>
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>92</b>
<b>PERSPECTIVAS Y FUTUROS TRABAJOS .....</b>	<b>92</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>104</b>
Espectroscopia Raman .....	104

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Tetraedro de la ciencia e ingeniería de materiales. ....	24
Figura 2: Clasificación de los materiales. ....	25
Figura 3: Clasificación de los materiales compuestos. ....	26
Figura 4: Funciones de la fase de refuerzo. ....	27
Figura 5: Mecanismos de hidratación. ....	30
Figura 6: Alótropos de carbono: 1) Diamante (3D), grafito (2D), 3) Fullerenos C <sub>60</sub> (0D), 4) Grafeno (2D) y 5) Nanotubo (1D). ....	31
Figura 7: Morfología y dimensiones típicas de nanotubos de carbono a) Nanotubos de carbono de una capa, b) Nanotubos de carbono de capas múltiples. ....	33
Figura 8: Tipos de enrollamiento dependiendo la orientación y el ángulo entre el eje T y el vector circunferencial Ch. ....	34
Figura 9: Resumen sobre tecnologías de dispersión ....	39
Figura 10: Clasificación de tensoactivos. ....	40
Figura 11: Diagrama de las transiciones de energía cuántica para la dispersión de Rayleigh y Raman. ....	42
Figura 12: Principales modos vibracionales de nanotubos de carbono. ....	43
Figura 13: Diagrama esfuerzo ( $\sigma$ ) - Deformación ( $\epsilon$ ). ....	45
Figura 14: Método de corrimiento off Set para calcular límite de fluencia. ....	46
Figura 15: Curva de esfuerzo - deformación. ....	47
Figura 16: Montaje empleado para el proceso de sonicación. ....	54
Figura 17: Almacenamiento de muestras. ....	58
Figura 18: Disolución de Muestra. ....	59
Figura 19: Probetas de cemento en proceso de secado ....	60
Figura 20: Proceso de baño de curado. ....	61
Figura 21: Ensayo mecánico. ....	62
Figura 22: Esquema de metodología. ....	63
Figura 23: Espectros RAMAN de MWCNT/Agua a diferentes energías de sonicación, adicionalmente con las líneas punteadas se muestra la deconvolución de la banda D, G y G. ....	64
Figura 24: Patrones de vibración con notación de Mulliken, (a) Modo E <sub>2g</sub> . (b) Modo A <sub>1</sub> ....	65

Figura 25: Relación IG/ID de MWCNT/Agua+TX-100 con diferente moralidad. ....	67
Figura 26: Relación IG/ID DE MWCNT/H <sub>2</sub> O+TX-100 a diferentes energías de sonicado. ....	68
Figura 27: Esquema deL proceso de exfoliación gradual de los MWCNTs aglomerados.....	69
Figura 28: Evolución de los espectros UV-vis de una solución acuosa al 0.35% en peso de MWCNTs con 10mM de concentración del TX-100 en función de la energía de sonicación.....	70
Figura 29 : Evolución de la absorbancia a 300nm de MWCNT/TX-100/Agua a diferentes moralidades, con energia constante de 390 J/g.....	72
Figura 30: Evolución de la absorbancia a 300nm de MWCNTs/Tx-100/Agua a diferentes energias de sonicación con una moralidad constante de 10 Mm. ....	73
Figura 31: Potencial zeta de muestras de MWCNT/Tx-100/Agua variando la moralidad de la solución. ....	75
Figura 32: Potencial zeta de muestras de MWCNTs/Tx-100/Agua variando la energia de dispersión.....	76
Figura 33: Resultado de ensayos de comprensión en probeta de cemento portland en solución 190J/g de dispersión y con una semana de curado. ....	77
Figura 34: Comparación de efectos de los NWCNTs dispersos a diferentes energías y con 1 semana de preparación, con respecto al módulo de elasticidad durante el tiempo de hidratación. ....	79
Figura 35: Comparación de efectos de los MWCNTs dispersos a diferentes energías y con 1 semana de preparación, con respecto al esfuerzo máximo durante el tiempo de hidratación. ....	80
Figura 36: Comparación de efectos de los MWCNTs dispersos a diferentes energías y con 4 semanas de preparación, con respecto al módulo de elasticidad durante el tiempo de hidratación. ....	82
Figura 37: Comparación de efectos de los MWCNTs dispersos a diferentes energías y con 4 semanas de preparación, con respecto al esfuerzo máximo durante el tiempo de hidratación. ....	83
Figura 38: Proceso de hidratación de las probetas con adición de MWCNTs .....	85
Figura 39: Micrografías MEB de probetas de cemento portland con adición de solución dispersa a 190 J/g. a) 2 µm b) 10 µm.....	86
Figura 40: Micrografías MEB de probetas de cemento portland con adición de solución dispersa a 390 J/g. a) 2 µm b) 10 µm .....	87



Figura 41: Micrografías MEB de probetas de cemento portland con adición de solución dispersa a 490 J/g. a) 2 $\mu\text{m}$ b) 10 $\mu\text{m}$ .....	89
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## LISTAS DE TABLAS

Tabla 1: Materiales compuestos. ....	28
Tabla 2: Clasificación de los cementos.....	30
Tabla 3: Porcentajes y grado de finura de los compuestos. ....	31
Tabla 4: Características comparativas entre SWCNTs y MWCNTs.....	32
Tabla 5: Especificaciones de las propiedades de la formación de nuevos compuestos. ....	37
Tabla 6: Resumen de etapas, actividades y finalidades planteadas. ....	50
Tabla 7: Descripción de materiales empleados. ....	51
Tabla 8: Tiempos de sonicación para cada concentración. obtenidos con los siguientes parámetros: Energía: 390J; Volumen: 100ml; 0.35% de NTC. ....	56
Tabla 9: Tiempos de sonicación para cada energía. Con los siguientes parámetros: Moralidad dispersante: 10mM (0.647g); Volumen: 100ml; 0,35% de NTC. ....	57
Tabla 10: Resumen de los resultados obtenidos a partir de ensayos cuasi-estaticos de comprensión, en probetas de cemento portland realizados con una solución de MWCNTs en una semana de reposo.....	78
Tabla 11: Resumen de resultados obtenidos a partir de ensayos cuasi-estáticos de comprensión, en probetas de cemento portland realizados con una solución de MWCNTs con 4 semanas de reposo.....	80

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

S-C-H	Silicato de calcio hidratado
NTC	Nanotubo de carbono
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de hierro
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiples
MPa	Megapascal
VDW	Fuerza de Van Der Waals
kHz	Kilohercio
W	Vatios
mM	Milimolar
kJ	Kilojulio
TX-100	Tritón X-100
MFA	Microscopia de fuerza atómica
MEB	Microscopia electrónica de barrido
UV-vis	Espectrofotometría UV-vis
Crio-TEM	Microscopia eléctrica de transmisión criogénica
Sp <sup>2</sup>	Orbital atómico
Sp <sup>3</sup>	Orbital atómico
SWNT	Nanotubo de carbono de capa única
Ch	Vector circunferencial
NEMS	Nano electro Mechanical System
hν	Energía del fotón
eV	Electronvoltio
nm	Nanómetro
RBM	Modos de respiración radical
ASTM	American Society for Testing and Materials
mV	Milivoltio
σ	Esfuerzo
ε	Deformación unitaria
NaDDBS	Sulfonato de alquilbenceno lineal

NaOBS	Octilbencenosulfonato de sodio
NaBBS	Butilbencenosulfonato de sodio
SDS	Dodecilsulfato sódico
SO <sub>3</sub>	Trióxido de azufre
Na	Sodio
N	Nitrógeno
Me	Metal
Br	Bromo
NH <sub>3</sub>	Amoniacó
OH <sup>-</sup>	Hidroxilo
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de calcio
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
A-C-H	Aluminatos de calcio hidratados
°C	Grados centígrados
MΩ	Megaohmios
μs	Microsegundos
cm	Centímetros
L	Litro
g	Gramo
cm <sup>3</sup>	Centímetros cúbicos
J	Julio
M	Molaridad
ml	Mililitros
n	Número de moles
Pm	Peso molecular
min	Minuto
H <sub>2</sub> O	Agua
PVC	Policloruro de vinilo
LE	Laboratorio de espectroscopía
kN	Kilonewton
kV	Kilovoltio

$\mu\text{m}$	Micrómetro
u.a	Unidades arbitrarias
GPa	Gigapascal
MPa	Megapascal

## RESUMEN

El presente trabajo se centra en estudiar la optimización de las variables: energía y molaridad del dispersante, en el proceso de dispersión impulsado por sonicación de nanotubos de carbono de pared múltiple en una solución acuosa de surfactante y agua. Para establecer estas variables se tomó un rango de energías de 90 J/g a 590 J/g con una molaridad constante de 10 mM, simultáneamente se estableció un rango de molaridad de 10 mM a 100 mM, con una energía constante de 390 J/g. Así mismo se monitorearon las muestras durante 13 semanas mediante espectroscopia de UV-vis y Potencial Zeta con el fin de conocer la evolución de la dispersión a medida que transcurre el tiempo, concluyendo que para energías mayores a 440 J/g se da ruptura y fragmentación de los MWNCTs y que con energías mayores a 190 J/g se empieza a dar dispersión en las soluciones, en cuestión de la molaridad se observa que a 10 mM se da un equilibrio de dispersión y estabilidad.

Con los datos de mayor relevancia obtenidos, se determinaron las siguientes energías de sonificado 190 J/g, 390 J/g y 490 J/g a 10 mM de tensioactivo, en la semana 1 y 4 de almacenamiento, para ser empleadas en la producción de pastas de cemento portland. La energía de 190 J/g fue elegida puesto que, en esta energía inicia un proceso de dispersión, la de 390 J/g por ser la energía más reportada en investigaciones y la de 490 J/g por encontrarse en la zona de daños estructurales de los MWCNTs, esto con el fin de evaluar cada uno de estos comportamientos en los ensayos cuasi – estáticos. Adicionalmente se evidenció tres tipos de comportamientos (aglomeración MWCNTs alrededor de los poros hidratados, efecto puente y MWCNTs dispersos alrededor de los poros de las muestras) en la morfología interna de las probetas, apreciables mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), después de la fractura de la probeta.

Palabras claves: Nanotubos de carbono de pared múltiple, Energía, Tensioactivo, Dispersión, reaglomeración, Propiedades mecánicas.

## ABSTRACT

### **Dispersion energies and surfactants in a carbon nanotube in water solution: applications in portland cement pastes**

The present work focuses on studying the optimization of the variables: energy and molarity of the dispersant, in the dispersion process driven by sonication of multiple-walled carbon nanotubes in an aqueous solution of surfactant and water. To establish these variables, an energy range of 90 J / g to 590 J / g was taken with a constant molarity of 10 mM, simultaneously a molarity range of 10 mM to 100 mM was established, with a constant energy of 390 J / g . Subsequently, the samples were monitored for 13 weeks by means of UV-vis and Zeta Potential spectroscopy in order to know the evolution of the dispersion as time passes, concluding that for energies greater than 440 J / g, breakage and fragmentation of the MWNCTs and that with energies greater than 190 J / g dispersion begins to occur in the solutions, in terms of molarity it is observed that at 10 mM there is a balance of dispersion and stability.

With the most relevant data obtained, the following sonication energies were determined: 190 J / g, 390 J / g and 490 J / g at 10 mM of surfactant, at week 1 and 4 of storage, to be used in the production of pastes Portland cement. The energy of 190 J / g was chosen since, in this energy, a dispersion process begins, that of 390 J / g for being the most reported energy in investigations and that of 490 J / g for being in the area of structural damage of the MWCNTs, this in order to evaluate each of these behaviors in the quasi - static tests. Additionally, three types of behaviors (agglomeration MWCNTs around the hydrated pores, bridging effect and MWCNTs scattered around the pores of the samples) were evidenced in the internal morphology of the specimens, appreciable by scanning electron microscopy (SEM), after the test tube fracture.

Keywords: Multi-walled carbon nanotubes, energy, surfactant, dispersion, agglomeration,  
mechanical properties



# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

En la actualidad, el mundo se encuentra en un constante cambio y evolución, debido a la necesidad de obtener nuevos materiales con propiedades específicas para el cumplimiento de ciertas tareas, convirtiéndose en una importante disciplina en el ámbito científico e industrial. El bajo costo, aumento en el desempeño y forma segura de procesos, son fundamentales para los requerimientos exigidos en el ámbito de infraestructura; ya que, en los últimos años, la ciencia y tecnología de los materiales empleados en proyectos arquitectónicos y de infraestructura, han tenido un crecimiento relevante, convirtiéndose en una línea de investigación altamente innovadora y en constante desarrollo. Una de estas líneas de enfoque puntual, son los materiales compuestos, que surgen de la combinación de 3 grupos básicos, metálicos, cerámicos y polímeros; estos contienen dos fases, una matriz y otra compuesta, que al interactuar permiten obtener nuevas propiedades.

El cemento usado en concretos es una de las fases matrices de mayor concertación, ya que como es sabido el concreto, después del acero se establece como material fundamental en obras civiles, por lo cual se hace necesario la búsqueda de nuevas opciones, para el mejoramiento y optimización de las propiedades de los matrices cementantes. Según los reportes bibliográficos, la matriz de cemento puede ser modificada con la inclusión de nanoaditivos [2], materiales nanoestructurados [3], adición de nanorefuerzos [4] e hibridación de hidratos con moléculas orgánicas [4] actuando como fase de refuerzo. Estos tipos de materiales se destacan debido a que el principal contribuyente en las propiedades del matriz cementante, es el silicato de calcio hidratado (S-C-H) en una fase de tamaño nanométrico [5]. Como se evidencia claramente el proyecto, este se enmarca en el ámbito de los materiales de ingeniería, en concreto en los

compuestos, debido a la identificación previa de las dos fases que deben estar presentes, la matriz es el cemento y el refuerzo son los nanomateriales. Dichas categorías serán desarrolladas en los acápite siguientes, incluyendo el de grupo de los materiales compuestos los cuales a continuación se va a tratar, incluyendo las fases de clasificación y sus otras características.

Se han reportado trabajos de modificación, a los matrices cementantes, con nanopartículas de hierro, alúmina, óxido de titanio, arcilla y sílice, estas últimas destacándose por su comportamiento puzolánico [6][7]. En la hibridación de hidratos se pueden enmarcar los trabajos de modificación a escala nanométrica de la estructura en los silicatos cálcicos hidratados, incorporando moléculas orgánicas o inorgánicas a la estructura [8] y en el campo de los nanorefuerzos se destacan las nanofibras y los nanotubos de carbono (NTC) [9]. En lo que hace referencia a los materiales compuestos.

Sin embargo, no todos los nanomateriales generan efectos positivos en las matrices de cemento, como las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [10], dado que algunos presentan una disminución en la viabilidad [11]. Este efecto es proporcional a la cantidad de partículas mezcladas y al aumento del área superficial específica, lo cual conlleva a una mayor demanda de agua al momento de mezclar los materiales. Adicionalmente, se reportan estudios en los cuales se presentan agregación/aglomeración de nanopartículas, causando una reducción en las propiedades mecánicas (interfaz/interfase, tracción, resistencia, entre otros) de los compuestos, debido a la restricción del área interfacial [12][13].

Uno de los grupos de materiales que presenta reportes positivos, es el formado por los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT), los cuales se destacan debido a su estructura única y a sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y eléctricas, demostrando una mejora significativa en las matrices cementantes [14][15]. Como el estudio de Ali Naqi y

colaboradores [16], en el cual se comprobó un incremento de la resistencia a la compresión del 12.4% y la reducción a la contracción autógena en 8.5% para los compuestos híbridos MWCNT / cemento de humo de sílice que contienen 0,01% de MWCNT (por peso de aglutinante). Si se tiene una matriz cerámica no hay tensión, porque tiene propiedades mecánicas, muy bajas en condiciones óptimas, y esto se debe a los defectos, entonces al adicionarle un refuerzo, mejoró la propiedad. No obstante, estas dependen del tipo de defecto y la gravedad de ese defecto.

Diferentes estudios definen el comportamiento de los NTC bajo modelos de teoría elástica como un elemento flexible, capaz de resistir grandes deformaciones, incluso cuando se dobla, flexiona y comprime, debido a que posee una capacidad elástica de 12%, la cual es 60 veces mayor que el acero [9] [17]; a diferencia de las fibras de carbono que se rompen fácilmente cuando son sometidas a una deformación mecánica [18]. Las propiedades de los NTC han sido aprovechadas para la conformación de materiales compuestos multifuncionales, debido a que, la adición de algunos de ellos reporta una mejora aparente en el comportamiento mecánico de las matrices generalmente de tipo poliméricas. Algunos estudios han mostrado que 500 MPa de esfuerzo son transferidos mediante una interfaz entre la matriz y los NTC. Bajo esta misma condición de transmisión de esfuerzos se han utilizado los NTC para reforzar polímeros, metales y cerámicos [19][20][21]. La resistencia a la tensión por tracción de aceros modificados es hasta 20 veces superior a la de los mejores aceros del mercado, con un sexto de su densidad y la mitad de la del aluminio [22].

Los MWCNT refuerzan las matrices basadas en cemento que son sometidas a esfuerzos de flexión y tracción, por medio del relleno de microgrietas y poros, motivando la creación de una red apta para mejorar la capacidad de transmisión de carga a través de la matriz [23], dicho efecto es proporcional a la longitud de los nanotubos [24][25]. Adicionalmente, se reporta una

disminución en la viscosidad de las pastas de cemento [26] asociada al efecto de plastificación del surfactante utilizado para la dispersión de MWCNT en agua.

El uso de tecnologías de dispersión, tanto químicas como mecánicas se hace necesario debido a que los nanotubos de carbono (NTC) presentan una dispersión pobre en la mayoría de los medios acuosos, esto se debe a las fuerzas de Van Der Waals (VDW) altamente atractivas que éstos presentan. Entre las tecnologías mecánicas, se utiliza la aplicación de ondas de ultrasonido donde la cavitación acústica genera altos esfuerzos de corte, fragmentando la aglomeración de los NTC. Por otra parte, los enfoques químicos empleados pueden ser tratamientos covalentes o no covalentes, los cuales alteran la energía superficial de la pared de los NTC, haciendo posible su dispersión.

Resultados adecuados de dispersión en agua se han logrado usando impulsos ultrasónicos con una frecuencia 40 kHz y una potencia de 100 W durante una hora. Algunos experimentos han confirmado que los NTC pueden ser efectivamente dispersados en la mezcla de agua, usando energía de ultrasonido y surfactantes comerciales [27]. Estudios donde no han sido usadas técnicas de dispersión, escasamente muestran dispersión en los NTC ya que, tienden a formarse aglomeraciones y clústeres [28]. Mendoza en 2013 homogenizó una solución de NTC por medio de ultrasonido a 12 kJ y un superplastificante como agente dispersante, aprovechando que las moléculas del dispersante se propagan a través de los espacios formados en las aglomeraciones de nanotubos, por medio de los esfuerzos de cizalla generados por el proceso de sonicado [1], sin embargo, en otros reportes se observan como una desventaja el uso de dispersantes. En el trabajo de Rodríguez y colaboradores, con la finalidad de observar la influencia de dispersión de MWCNT/surfactante en las propiedades mecánicas del cemento Portland, se dispersó una concentración de sólidos de MWCNT en polvo al 0,35% en agua desionizada con 3 surfactantes (dodecilsulfato

sódico, cloruro de cetilpiridinio y Tritón X-100) variando su concentración (1mM, 10mM y 100mM) mediante el uso de un procesador de punta ultrasónica; en el cual encontraron que las dispersiones disminuyen las propiedades mecánicas de la matriz, debido a una mayor porosidad causada por la presencia de surfactantes [29][30].

Debido a que, los resultados obtenidos por los mecanismos de dispersión mencionados son eficaces a corto plazo, se requiere del uso de surfactantes en medios acuosos con tiempos de dispersión prolongados de los NTC. Esto se logra a través de interacciones hidrofóbicas/hidrolíticas [15]. Para obtener una dispersión de MWCNT en el agua, es necesario utilizar altas concentraciones de agentes dispersantes en combinación con un proceso de sonicación [30] con la intención de evitar que las partículas de cemento se coagulen [31] y el comportamiento reológico de la matriz dependa de la interacción entre partículas. Por lo tanto, se hace necesario obtener un buen grado de dispersión de MWCNT en toda la matriz, para obtener control de propagación de grietas [32]. Los surfactantes se absorben en la superficie de los granos de cemento los NTC mediante interacción electrostática [33], lo que modifica la atracción entre partículas y el aumento de la capacidad de interacción con el agua [34], dando pie, al cambio del comportamiento reológico y la reacción de hidratación de la matriz.

La dispersión de los MWCNT en solución se puede corroborar mediante caracterización físico-química, por microscopía de fuerza atómica (MFA), espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión criogénica (crio-TEM), espectroscopia UV-vis, potencial z, entre otras. Después de verificar que se obtuvo una dispersión adecuada, esta solución es usada en el campo de la adición de matrices de cemento, concreto, entre otros.

A partir de estos análisis, se puede observar que el uso de NTC puede generar un aumento de resistencia a flexión, ductilidad y un comportamiento de control de fenómenos de múltiple fisuración. Además, debido a las propiedades electromagnéticas de los nanotubos, se pueden generar matrices de cemento con capacidad de auto monitoreo (self-sensing).

Sin embargo, aún no está claro la capacidad máxima de refuerzo de MWCNT y como se ve afectada por el uso de surfactantes y variaciones en el proceso de sonicación. Se ha reportado que la adición de MWCNT mediante sonicación, aumenta la resistencia a la flexión, el módulo de ruptura, la tenacidad y la energía de fractura de pastas de cemento Portland [29]. Adicionalmente, se conoce que el uso de surfactantes, permite mejorar grado de dispersión de MWNTC; sin embargo, los estudios reportan que las dispersiones realizadas se emplean en el mejor tiempo posible, para evitar su aglomeración, esto debido a que desconoce el ciclo de vida útil de la dispersión en condiciones óptimas para ser usado como refuerzo.

Por lo anteriormente descrito, y debido a la necesidad de incrementar la información en este tema de estudio, se plantea como objetivo principal de este trabajo optimizar las variables: energía de dispersión y surfactantes utilizados en el proceso de dispersión de MWCNT para el mejoramiento de propiedades mecánicas, en pastas de cemento Portland; así mismo, con esta investigación se pretende determinar un tiempo estimado de vida útil de las dispersiones, para ser utilizadas como refuerzo.

## **1.2 Objetivo de la tesis**

### **1.2.1 Objetivo general**

Optimizar las variables: energía y dispersantes, en el proceso de dispersión de nanotubos de carbono a través de potencia ultrasónica para el mejoramiento de propiedades mecánicas en pastas de cemento portland.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Determinar la energía óptima de la punta ultrasónica para la dispersión de nanotubos de carbono, con el fin de mejorar las condiciones de zonificación.
- Analizar la concentración del surfactante en función de la dispersión de los nanotubos de carbono, para obtener mejoras en las propiedades mecánicas en pasta de cemento portland.
- Determinar propiedades mecánicas de las probetas de cemento portland con adición de nanotubos de carbono a partir de ensayos cuasi-estáticos de compresión.

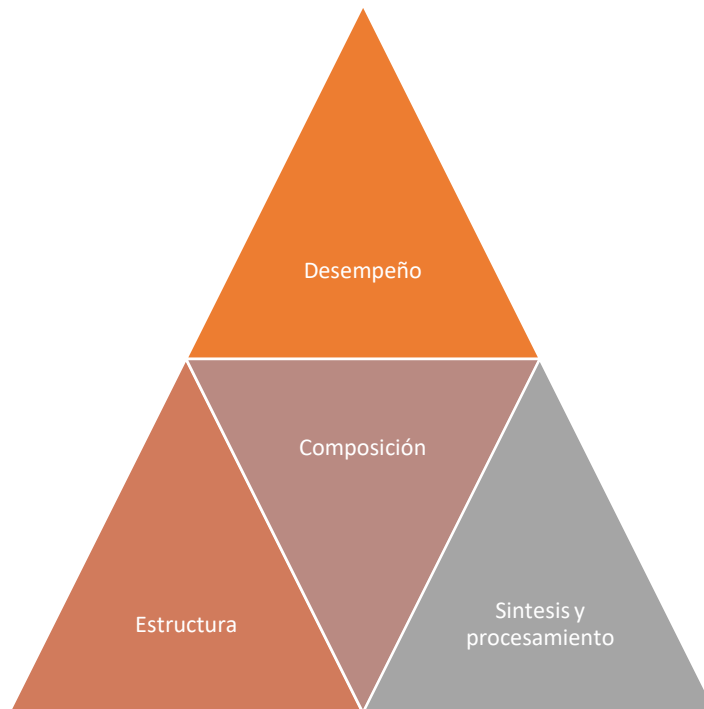
## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### Introducción

La ciencia e ingeniería de los materiales (CIM) es un campo interdisciplinario que se encarga de estudiar y manipular la constitución química del material (composición) y los arreglos de los átomos (estructura), como se observa son dos niveles diferentes de detalle. En este proceso no se trata de crear un nuevo material, sino que, mediante la síntesis y procesamiento de estos, se da lugar a la producción de componentes. El termino síntesis hace relación a la fabricación de materiales a partir de sustancia químicas de estado natural y el termino procesamiento, se refiere a la transformación de materiales, dando lugar a cambios en las propiedades. Con base en lo mencionado anteriormente, la ciencia y la ingeniería de los materiales tiene sus fundamentos en el siguiente tetraedro (figura 1), el mismo que resume las 4 fases influyentes en los materiales [86].

Figura 1: Tetraedro de la ciencia e ingeniería de materiales.

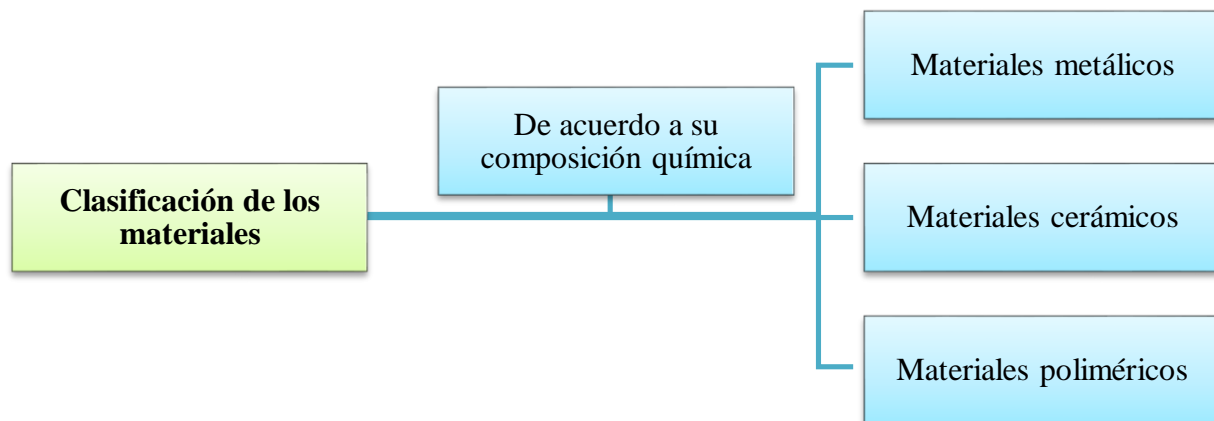


Fuente: Elaboración propia.



Existen diferentes formas de clasificar los materiales, entre ellas, de acuerdo a su composición química: materiales metálicos y polímeros. Los materiales en cada uno de estos grupos poseen estructura y propiedades distintas (Figura 2).

Figura 2: Clasificación de los materiales.

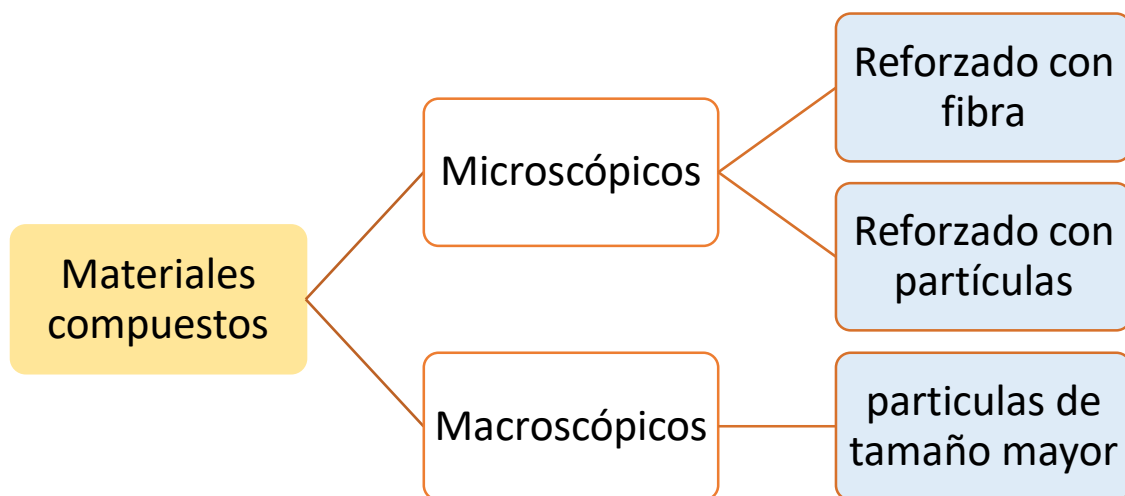


Fuente: Elaboración Propia.

Sin embargo, el grupo de materiales compuestos es ampliamente trabajado, debido a ,que, mediante el desarrollo de compuestos, se obtiene la combinación de propiedades de distintos materiales. El material compuesto se forma a partir de dos o más materiales, originando propiedades que no se encuentran en ningún material sencillo. Con base a lo anterior este proyecto de investigación se enmarca dentro del grupo de los materiales compuestos, en virtud de lo que en los siguientes acápite se hará alusión a sus fases, su clasificación y factores asociados a su composición, utilidad y características inherentes, en función de su uso.

A partir de las fuentes citadas anteriormente: “Un material compuesto o *composite* es uno nuevo, resultante de la combinación de dos o más de ellos que difieren entre sí en forma, composición y propiedades, a nivel macroscópico o microscópico. Los constituyentes mantienen su identidad, es decir, no se disuelven, ni se mezclan completamente el uno con el otro. Las propiedades del material compuesto son el resultado de la sinergia de las propiedades de sus constituyentes”. Como se mencionó con anterioridad, estos compuestos se pueden clasificar como microscópicos o macroscópicos, los que difieren en las fases y el tamaño (Figura 3).

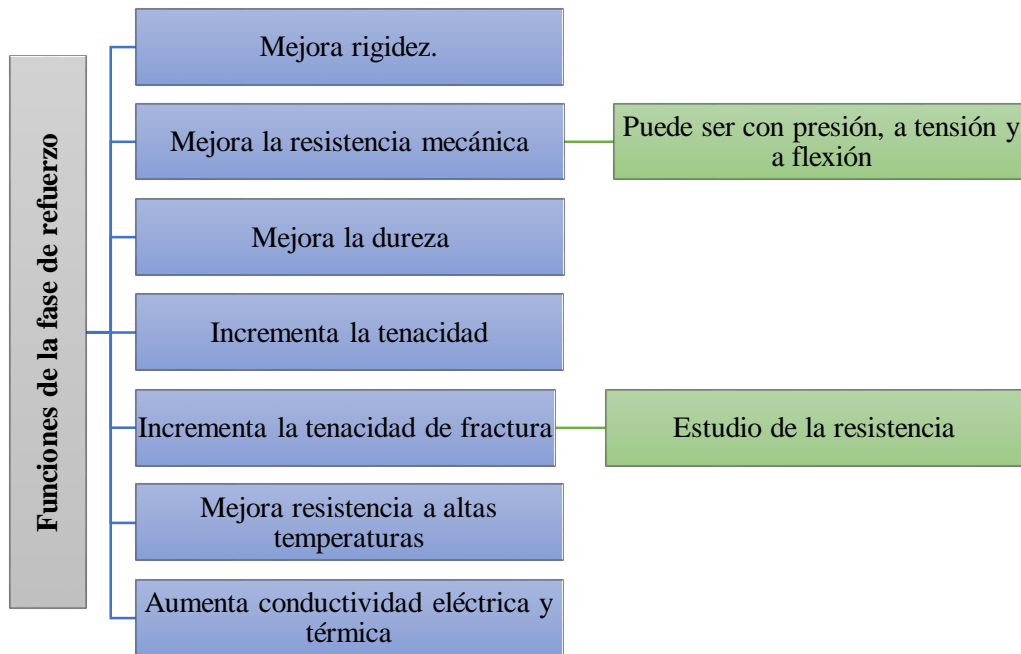
Figura 3: Clasificación de los materiales compuestos.



Fuente: Elaboración Propia.

Los compuestos de microscópicos consisten en dos fases constituyentes: una fase continua o matriz y una fase dispersa o fase de refuerzo con diferentes funciones como se observa en la figura 4, que está rodeada por la matriz. Las propiedades del compuesto dependen de las propiedades de ambas fases, de las propiedades relativas y de la geometría de la fase dispersa; sin embargo, en la mayoría de casos la fase dispersa es más dura y rígida.

Figura 4: Funciones de la fase de refuerzo.



Fuente: Elaboración Propia.

Los compuestos reforzados con fibra incluyen las dispersas en una matriz, las fibras tienen una relación resistencia-diámetro muy alta, con diámetros de tamaño próximo al de la estructura cristalina. Debido a la diferencia de tamaño de diámetro tan significativo entre las fibras y el material, se sabe que las fibras son mucho más fuertes que el material en bruto. Por otra parte, la fase matriz suele ser de polímero o metal, actuando como aglutinante de los materiales dispersos, transfiriendo las cargas hacia ellos y los protege frente al ataque medioambiental y los daños debidos a la manipulación.

Los compuestos macroscópicos, tienen tamaños relativamente grandes, el modo en que soporta la carga y el grado en que se mejoren las propiedades del compuesto, varían de un compuesto a otro. En los materiales compuestos una fase matriz comúnmente, en el ámbito de la construcción es el cemento.

## 2.1 Cemento

Los cementos son materiales en polvo, que reaccionan con una fase líquida y dan lugar al desarrollo de una reacción química (hidrólisis e hidratación), altamente exotérmicas de sus constituyentes, formando una estructura mecánicamente resistente y con hidratados estables [43]. Existen dos tipos de cemento: naturales y artificiales, los naturales usan calizas margosas (arcilla) y los artificiales, son la mezcla de calizas y arcillas, garantizando que la cal reaccione completamente con los silicatos. Entre estos materiales se destacan el cemento Portland, aluminato cálcico, Siderúrgico, Pozolánico y especiales [60]

El cemento portland está compuesto por dos ingredientes brutos básicos: un material calcáreo y otro arcilloso, por lo tanto, se define como material hidráulico proveniente del proceso de molienda de clinker, el cual debe estar constituido por al menos  $\frac{2}{3}$  de masa de silicatos de calcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  y  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) y el resto en combinaciones de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y otros óxidos. Comúnmente contienen formas mineralógicas del sulfato de calcio como adición en la molienda [61].

Tabla 1: Materiales compuestos.

COMPUESTO	FÓRMULA QUÍMICA	RANGO USUAL EN PESO (%)
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	45-60
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	15-30
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	6-12
Aluminaferrita tetracálcica	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	6-8

Fuente: elaboración propia.

El S-C-H es el principal componente de las pastas de cemento, correspondiente a un 50 y 70% de la masa. Este es nanoestructurado y posee diámetros promedios de 5 nm y  $<10$  nm; además, es el responsable de la cohesión interna, es decir de la resistencia mecánica. Por otro lado, el

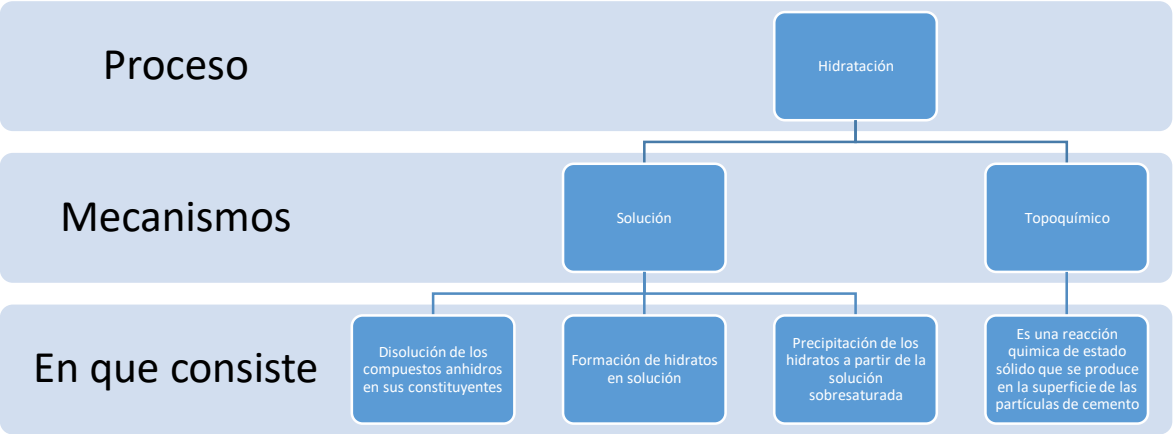
hidróxido de calcio cristalino ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) es el segundo mineral que compone este material, y es el responsable de brindar la protección de las armaduras de hormigón armado.

La finura de las partículas de cemento, es una propiedad importante al momento de producirse la hidratación, ya que entre más fina sean las partículas, será mayor el área superficial y por lo tanto este proceso será más rápido, lo que conlleva a que el material obtenga una resistencia más rápida y un calor inicial de hidratación mayor. El tamaño máximo de las partículas de cemento es de 0.09 mm, sin embargo, la mayoría 85% o 95% tienen un tamaño de 0.045 mm, esta especificación de tamaño de las partículas, se define en función del área superficial por unidad de peso, o también se puede medir determinando el porcentaje de partículas que pasan el cedazo de 0.045 (ASTM C430).

El proceso de hidratación de los cementos hidráulicos, se asocia al proceso de endurecimiento con baja cantidad de agua, en donde se dan reacciones entre los minerales anhidros del cemento y el agua, en presencia de yesos o aditivos químicos. Esto es contrario a lo que ocurre en con los aglutinantes no-hidráulicos, en los cuales para que se dé un proceso de endurecimiento, es necesario una pérdida de agua libre que reacciona con el  $\text{CO}_2$  presente en el aire. Los productos que reaccionan son los silicatos de calcio hidratados (S-C-H) y aluminatos de calcio hidratados (A-C-H).

Se conoce que las magnitudes que permiten caracterizar la reacción de hidratación son el cambio en la naturaleza molecular de los materiales, el nivel de energía y la velocidad de reacción. Debido a la composición de cemento portland se producen simultáneamente varias reacciones, en el proceso de hidratación, lo que tiene resumiéndose en dos mecanismos: mecanismo de solución y el topoquímico, a lo que se refiere cada mecanismo de muestra en la figura 5.

Figura 5: Mecanismos de hidratación.



Fuente: Elaboración propia.

Sin embargo, es tipo de cemento, por tener varios componentes, se distribuye entre varios tipos y aplicaciones, propiedades y variedad en el porcentaje de los componentes. Estos parámetros se aclaran y profundizan más en las tablas 2 y 3.

Tabla 2: Clasificación de los cementos.

Tipo	Nombre	Aplicación
I	Normal	Trabajo general con hormigón cuando no sean necesarias las propiedades de los otros tipos. Adecuado para suelos, estructuras de hormigón reforzado, pavimentos, etc.
II	Resistencia moderada a los sulfatos	Protección frente a una exposición moderada a los sulfatos, de 0,1–0,2% de peso de sulfatos solubles en agua en suelos o 150–1.500 ppm de sulfato en agua (agua marina). Puede especificarse con un calor moderado de hidratación, lo que le hace adecuado para grandes muelles, grandes contrafuertes y muros de contención. El moderado calor de hidratación también es ventajoso a la hora de colocar el hormigón en regiones cálidas.
III	Alta resistencia inicial	Utilizado para la construcción rápida cuando es necesario eliminar los encofrados lo más deprisa posible, o cuando haya que poner en servicio la estructura lo antes posible. En ambientes fríos reduce el tiempo requerido para una curación controlada.
IV	Bajo calor de hidratación	Se utiliza cuando la masa de la estructura, como en el caso de las presas de gran tamaño, requiera un control cuidadoso del calor de hidratación.
V	Alta resistencia a los sulfatos	Protección frente a una exposición severa a sulfatos, de entre 0,2–2,0% de peso de sulfatos solubles en agua para suelos, o de 1500–10,800 ppm de sulfatos en agua.

Fuente: Michael S. Mamlouk y John P. Zaniewski. (2009).

Tabla 3: Porcentajes y grado de finura de los compuestos.

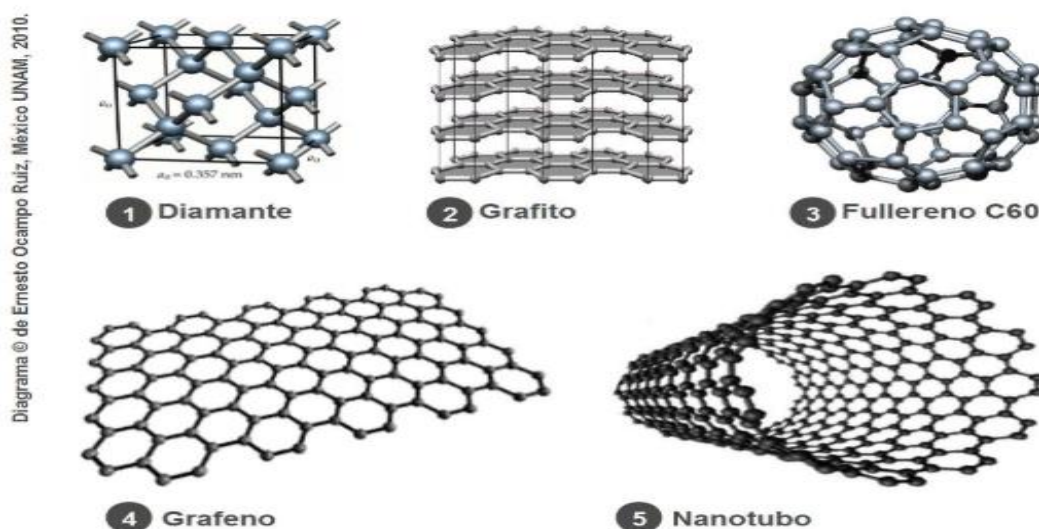
Tipo de cemento portland	Porcentaje máximo de los compuestos (%)				Finura de Blaine (m <sup>2</sup> /kg)
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	
I	55	19	10	7	370
II	51	24	6	11	370
III	56	19	10	7	540
IV	28	49	4	12	380
V	38	43	4	9	380

Fuente: Michael S. Mamlouk y John P. Zaniewski. (2009).

## 2. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTC) provienen de una de las variedades alotrópicas del carbono, como lo son también el diamante, grafito, grafeno o los fullerenos (Figura 6). Estas estructuras se asemejan a un cable cuántico unidimensional, y presentan propiedades mecánicas, eléctricas, físicas y químicas inusuales. Estas propiedades dependen del diámetro y helicidad, al momento del enrollamiento y la conformación de la lámina original [35], estas propiedades los hacen valiosos para el campo de la nanotecnología [36].

Figura 6: Alótropos de carbono: 1) Diamante (3D), grafito (2D), 3) Fullerenos C<sub>60</sub> (0D), 4) Grafeno (2D) y 5) Nanotubo (1D).



Fuente: Ernesto Ocampo Ruiz

Realmente, los nanotubos de carbono no se obtienen al enrollar láminas de grafito, pero por su similitud en cuanto a diámetro nanométrico y longitud del orden de micras, se pueden explicar las diferentes estructuras de los nanotubos de carbono. Un nanotubo de carbono típico consiste en el entrelazamiento de láminas de carbono en forma de hexágonos, enrollados coaxialmente alrededor del eje T, formando una estructura helicoidal [38]. La forma de hexágonos proviene de las combinaciones que puede darse en los átomos de carbono, esto es posible a la hibridación intermedia entre la  $sp^2$  (grafito) y la  $sp^3$  (diamante) de los fullerenos, precursor de los NTC [39].

Los NTC pueden ser abiertos o cerrados en sus extremos, en el caso de un NTC cerrado, la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno. Los nanotubos de carbono se clasifican según el número de capas (tabla 4) en: nanotubos de capa única (SWNT) que tiene un diámetro de 1-2nm y nanotubos de capas múltiples (MWNT) que están constituidos de 2 a 50 capas concéntricas cilíndricas de grafeno, y un diámetro que varía entre 2-25nm. La distancia entre capas de nanotubos de pared múltiple esta aproximadamente en 3.4Å. Adicionalmente, las diferencias principales entre SWNTs y MWNTs se resumen en la tabla 4.

Tabla 4: Características comparativas entre SWCNTs y MWCNTs

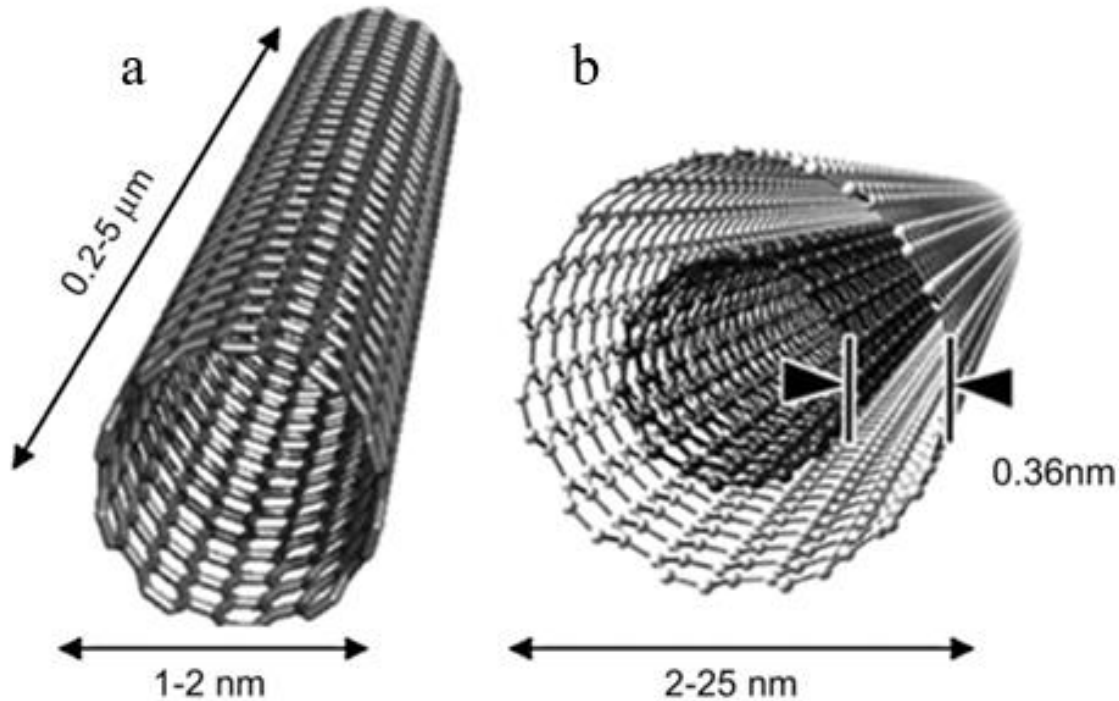
SWNTs	MWNTs
Capa única con diámetro 1-2 nm	Múltiples capas de grafeno (2-50) con diámetro de 2-25nm
Poco control de condiciones de crecimiento para síntesis en gran cantidad	La síntesis es fácil
Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelve a su estado original sin daños	Se fracturan fácilmente
Su estructura es más fácil de caracterizar y evaluar	Basado en su estructura compleja se requiere de métodos más avanzados para caracterizar y evaluar
Presenta más defectos en su estructura, por la presencia de anillos pentagonales o hexagonales.	Poco probable de encontrar defectos en su estructura



No se dispersa y presenta aglomeraciones	Se dispersa homogéneamente sin aparente formación de aglomeraciones
------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------

Fuente: Viviana Jehová González Velázquez

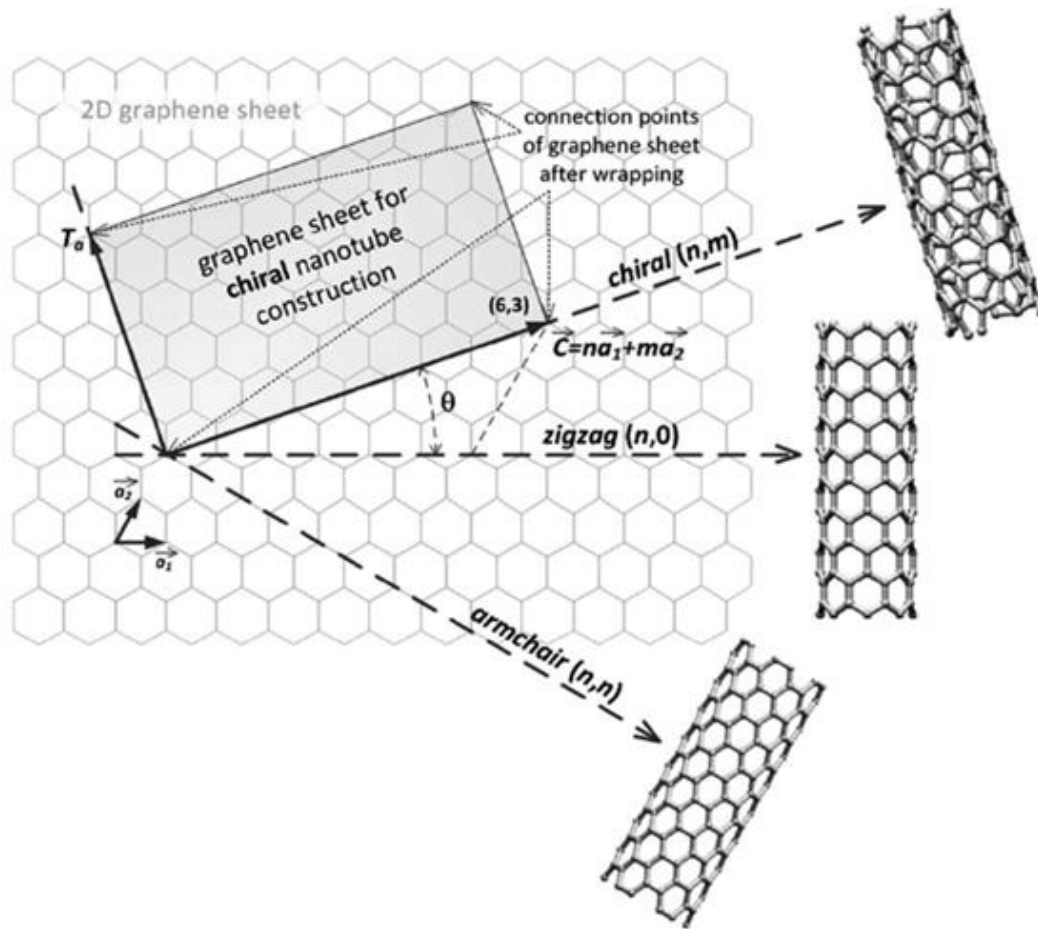
Figura 7: Morfología y dimensiones típicas de nanotubos de carbono a) Nanotubos de carbono de una capa, b) Nanotubos de carbono de capas múltiples.



Fuente: John Jairo Castillo León, et al.

Adicionalmente, los NTC se pueden clasificar dependiendo de la orientación y ángulo que se genera entre el eje T y el vector circunferencial Ch, expresado por el espacio como  $Ch=na_1+ma_2$ . Los enteros n y m indican el número de vectores de unidad a lo largo de las direcciones en panel de la red cristalina. Cuando  $m=0$  y n es cualquier número entero y el ángulo quiral es 0 se genera un nanotubo tipo Zig-zag., y si n es igual a m y el ángulo quiral es 30° los nanotubos son tipo armchair o sillón. Si por el contrario  $m \neq n$  y tiene un ángulo quiral entre 0° y 30°, se le conoce como nanotubo tipo quiral (figura 8).

Figura 8: Tipos de enrollamiento dependiendo la orientación y el ángulo entre el eje T y el vector circunferencial Ch.



Fuente: Enrique Castaños.

Propiedades eléctricas: Según el diámetro y la quiralidad del tubo, éste presenta propiedades metálicas o semiconductoras. La quiralidad hace relación a la forma cómo se da el enrollamiento de los tubos respecto a la dirección del eje T en el plano del grafito. Para que un nanotubo de carbono tenga propiedades metálicas debe cumplirse que la diferencia  $n-m$ , debe ser múltiplo de 3, es decir, descrito por la formula  $n-m=3q$  (donde  $q$  es un entero). En caso de no cumplirse, es un semiconductor dado por  $n-m=3q\pm 1$  [43]. La síntesis generalmente resulta de la mezcla de dos tercios de tubos semiconductores y un tercio de los tubos metálicos [44]. Al analizar las variables

del gap de energía de los nanotubos de carbono semiconductores y el recíproco de diámetro, se concluye que estos dos parámetros son inversamente proporcionales.

Propiedades mecánicas: Los nanotubos de carbono, debido a su estructura y morfología, poseen excelentes propiedades mecánicas, como:

- Alta dureza.
- Tenacidad.
- Alta Resistencia mecánica a la compresión
- Alta flexibilidad
- Alta elasticidad

Estas propiedades son mejores en MWCNTs que cualquier material conocido, a causa de los enlaces  $sp^2$  covalentes formados entre átomos de carbono; entre los recursos bibliográficos se tiene que los NTCs cuentan con un módulo de Young del orden de 1 TPa, una resistencia a la tracción en torno a los 50 GPa y una elongación del 10%.

Propiedades térmicas: Los MWCNTs han demostrado tener una conductividad térmica alta en la dirección del eje del nanotubo, siendo al menos el doble de la del diamante; adicionalmente, éstos exhiben una estabilidad térmica alta, alrededor de 750°C. Estas características son determinadas por los fonones.

Aplicaciones de MWCNT: Las aplicaciones de los MWCNT están relacionadas directamente con las propiedades más deseables, como los son: alto módulo de Young, alta conductividad térmica, transporte balístico de electrones, elevado cociente longitud/diámetro, entre otros. A continuación, se hablará de algunos temas en los que se agrupan las aplicaciones.

Electrónicas: Los nanotubos de carbono, por sus propiedades eléctricas como: metálicas ( $n-m=3i$ ), semiconductoras ( $n-m\neq 3i$ ), pueden resonar mecánicamente ante señales electromagnéticas gracias a la fuerza de Coulomb. También muestran comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo. Por lo que han sido utilizados en aplicaciones electrónicas, como en interconectores, diodos, transistores, pantallas planas, lámparas y tubos de luminiscentes, litografía por haz de electrones, fuentes de rayos X, amplificadores de microondas, tubos de descarga en redes de telecomunicaciones, nanotriodos, betatones, filtros, memorias, entre otros [45].

Sensores: Los sensores tienen dos funciones principales, detección y transducción. Estas tareas las pueden cumplir fácilmente los NTC, debido a que presentan cambios en la resistencia, frecuencia y capacidad al reaccionar; adicionalmente, los NTC pueden producir corriente eléctrica y emitir electrones cuando se estimulan. Estos NTC brindan otras opciones interesantes como fabricación de sensores pequeños, rápidos, portátiles y de bajo consumo [45].

Materiales: A partir de los NTC se da la formación de nuevos materiales, esto puede ocurrir de dos maneras diferentes, haces o compuestos. En el caso de los haces se obtiene como resultado fibras con longitud mucho mayor que el radio; por otra parte, para los materiales compuestos se mezclan los NTC con otro material para formar lo que se conoce como nanocompuestos, entre los cuales se encuentran las nanopartículas, nanopolvos, cuerdas, vigas, películas, recubrimientos, entre otras.

Los compuestos que han sido reforzados en su composición con NTC exhiben interesantes propiedades, debido a la transferencia de características de estos. A partir de la inclusión de NTC, se obtienen compuestos con propiedades descritas en la tabla 5 [45].

Tabla 5: Especificaciones de las propiedades de la formación de nuevos compuestos.

Propiedades	Características
Mecánicas	Alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad, sin embargo, hay que aplicarles grandes fuerzas para deformarlos.
Eléctricas	Metálicas, semiconductoras, fluctuaciones eléctricas.
Electrorreológicas	Cambios de viscosidad al ser sometido a un campo eléctrico externo.
Hidrófobas	Repelan el agua.
Ignífugas	Resistente al calor, debido a la formación de una barrera aislante que protege el interior del material.
Ópticas	Producen corrientes eléctricas al ser iluminados con luz visible (y a la inversa), presentan fotoluminiscencia y son absorbentes de radiación visible e infrarroja.
Químicas	Posee riqueza química con la del carbono y permiten acoplamiento estructural.
Térmicas	Alta conductividad térmica y son muy estables a altas temperaturas.

Fuente: Elaboración Propia

Biotecnología y química: En este ámbito, los NTCs se destacan principalmente en aplicaciones médicas y en sensores químicos. En el campo de la medicina se resalta su utilización en el diagnóstico de imagen, prótesis y liberación de fármacos. Este último debido a que no interaccionan con los fármacos, no se alteran durante el tránsito por el interior del cuerpo, son

biocompatibles y pueden descomponerse fácilmente; además. Debido a su tamaño los NTCs pueden penetrar el interior de las células [35].

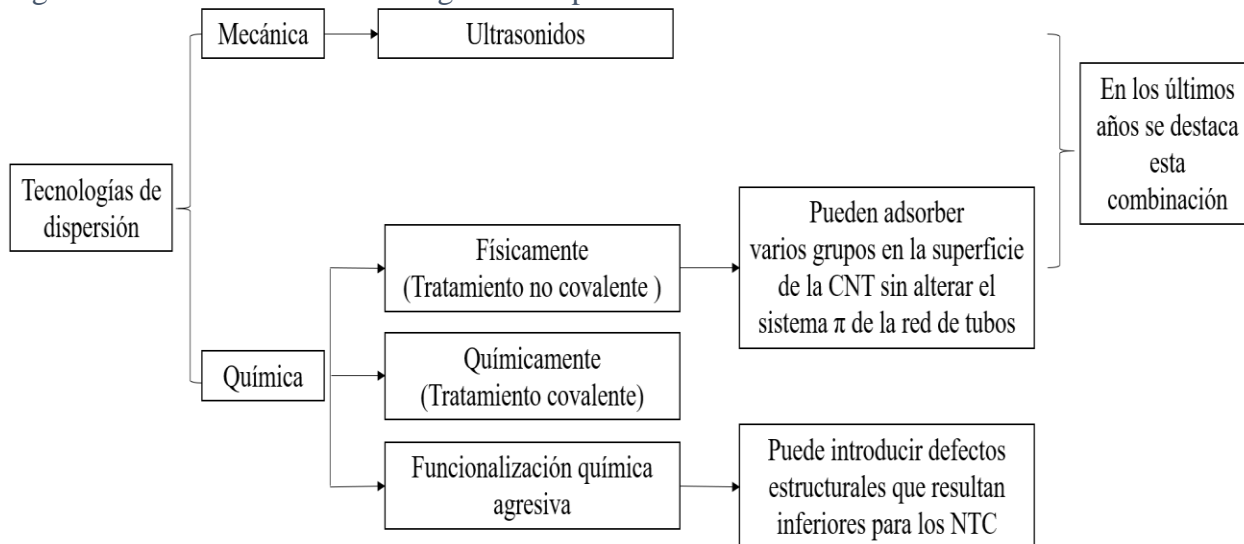
Mecánica: Las propiedades mecánicas especiales de los NTCs son principalmente aprovechadas en actuadores, amortiguadores, dispositivos para fluidos (celdas electroquímicas, biosensores, entre otras) y tribología, en donde se presentan una serie de fenómenos de superficie de contacto, fricción y desgaste, y en NEMS (Nano-electro-Mechanical Systems) [45].

Una de las aplicaciones que tienen los nanotubos de carbono es como refuerzo de algunas matrices entre ellas la del cemento portland, no obstante, puede presentar algunos problemas, uno de ellos tiene que ver precisamente con la dispersión de los nanotubos de carbono en un medio acuoso. Cabe anotar que a pesar de los métodos utilizados individual o en conjunto en la dispersión, hay otras alternativas que permiten garantizar un mejor tiempo y grado, como los tensioactivos,

El proceso de dispersión de partículas nanométricas, se hace necesario debido a que el comportamiento y propiedades de los nanomateriales aglomerados y dispersos presenta variaciones. En general los nanomateriales presentan mejores resultados a la hora de ser aplicados cuando están dispersos, es por esto que en los últimos años se han desarrollado diferentes metodologías para que ocurra y se estabilice el proceso de dispersión; entre estos se usan tecnologías de dispersión basadas en enfoques tanto mecánicos como químicos, cada uno compuestos por diferentes tratamientos superficiales, como se evidencia en la figura 9.

Con el fin de obtener una fracción de alto peso de nanomateriales dispersos individualmente, se ha implementado la combinación del tratamiento no covalente por surfactantes/ polímeros y la ultrasonificación.

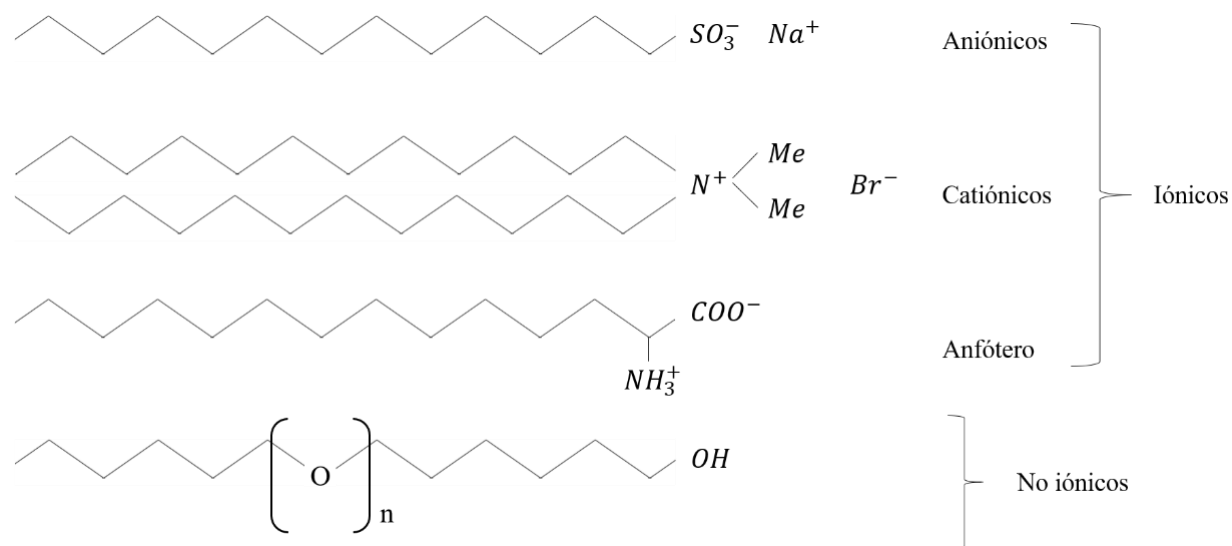
Figura 9: Resumen sobre tecnologías de dispersión



Fuente: Elaboración propia.

Tensoactivos: Un tensoactivo o surfactante es el encargado de disminuir la tensión superficial de un líquido, ya que influye en la superficie no soluble del medio, dado que presenta en su estructura una parte polar (hidrófilo) que va a interactuar con el agua y otra no polar (hidrófobo) que se entrelaza con partículas no solubles, por lo tanto, son empleados como emulsionantes, humectantes, detergentes o solubilizantes. Entre sus usos más comunes están: la dispersión en agua, estabilización de las micelas o coloides. En el caso de la dispersión y estabilización de los MWCNTs se han probado cantidades de tensioactivos, entre los más usados y reportados actualmente en la literatura están: NaDDBS ( $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ ), NaOBS ( $C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$ ), NaBBS ( $C_4H_9C_6H_4SO_3Na$ ), benzoato de sodio ( $C_6H_5CO_2Na$ ), SDS ( $CH_3(CH_2)_{11}-OSO_3Na$ ) y Triton X-100 ( $C_{12}H_{26}O(OCH_2CH_2)_{10}$ ). Los tensoactivos pueden clasificarse como iónicos y no iónicos, entre los iónicos se encuentran según su carga superficial los aniónicos, catiónicos y anfóteros, como se evidencia en la figura 10. Con el fin de conocer las nuevas propiedades de este nuevo material compuesto es indispensable la caracterización de los materiales utilizando las diferentes técnicas.

Figura 10: Clasificación de tensoactivos.



Fuente: Elaboración propia.

## 2.5 Técnicas de caracterización MWCNT

**Espectroscopia UV-Vis:** Esta técnica de caracterización consiste en hacer incidir un fotón con energía  $h\nu$  sobre la muestra a medir. En muchas ocasiones, las muestras son coloidales disueltas en sustancias líquidas, y por lo general presentan bandas de absorción en el ultravioleta-visible (UV-VIS) debido a la excitación de la resonancia de plasmones superficiales. Por lo tanto, la variable que se mide con esta técnica es el porcentaje de luz absorbido o transmitido por la muestra.

Cuando parte de la energía es absorbida por un átomo de la muestra, este pasa de un estado fundamental a uno excitado, lo que es asociado con las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción. Para que se dé el proceso de absorción, la energía de los fotones excitados debe ser igual a la diferencia entre los estados del material (energía gap). Con base en este principio se puede realizar la identificación y cuantificación de los compuestos, ya que la absorbancia está directamente relacionada con la concentración de la muestra.



Los espectros electrónicos tienen contribuciones de movimientos vibracionales y rotacionales, ocasionando el ensanchamiento de las bandas de absorción. Adicionalmente, las características principales de la banda de absorción son:

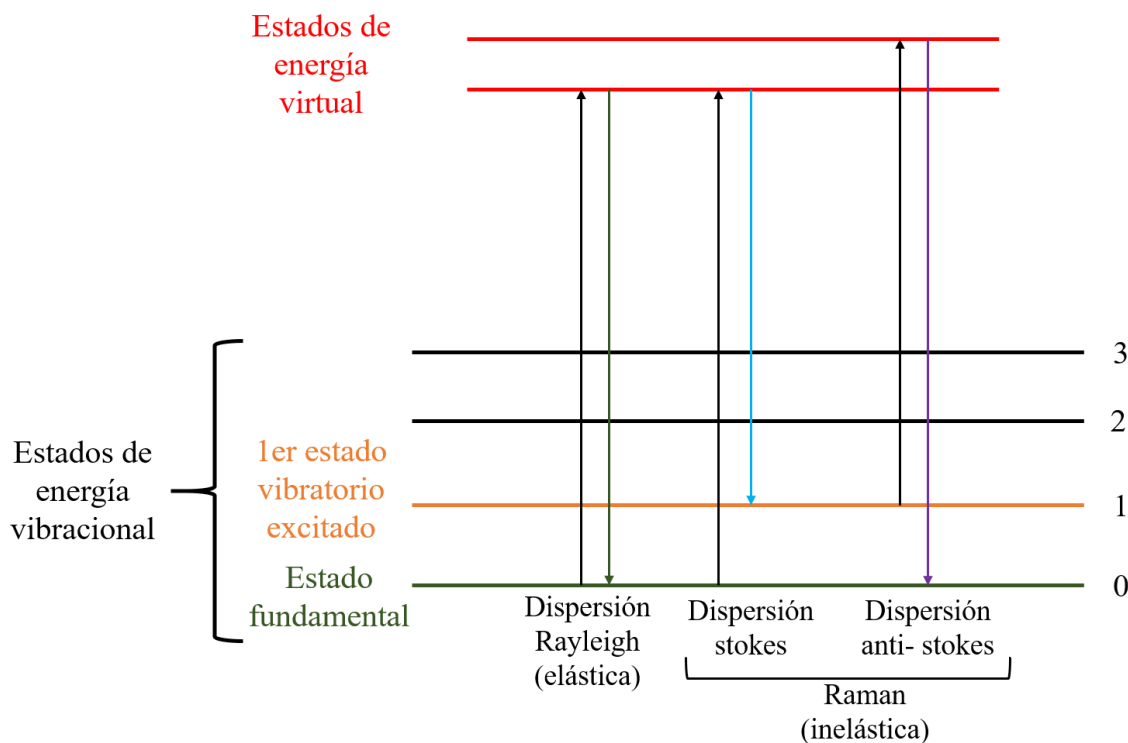
- Posición máxima de absorción, atribuida a la longitud de onda responsable de la transición.
- Intensidad de absorción, asociado a la diferencia de energía entre los dos estados y la probabilidad de transición.

**Espectroscopia RAMAN:** Es una técnica que permite obtener información acerca de la composición química del material, como resultado de la dispersión inelástica de radiación incidente. Es fotónica y su fundamentación consiste en hacer incidir sobre un material un haz de luz monocromático, el cual puede ser absorbido o no; esto depende de la energía del fotón y la separación de los niveles electrónicos de la molécula [40]. Cuando el haz atraviesa el material genera diversos efectos:

- No fue absorbido el fotón, genera un estado inestable virtual, ya que el fotón posee un campo eléctrico oscilante que interacciona con la molécula polarizada.
- Fue absorbido el fotón, la molécula polarizada emite otro fotón, en cualquier dirección y regresa a su estado estacionario.

La energía del fotón emitido puede variar (Figura 11) si se acopla con otras polarizaciones oscilantes vibracionales, rotacionales o electrónicas, dando lugar a una dispersión Raman, la cual se compone de dos términos dispersión anti-Stokes y dispersión Stokes. Y si por el contrario, el fotón no se acopla, este saldrá del material con la misma energía conque incidió, fenómeno conocido como dispersión de Rayleigh [46][47].

Figura 11: Diagrama de las transiciones de energía cuántica para la dispersión de Rayleigh y Raman.



Fuente: Elaboración Propia.

La espectroscopia Raman, como se vio anteriormente, es una técnica no destructiva, relacionada principalmente con los modos vibracionales moleculares. Esta técnica normalmente usa láseres de energía entre 1.17 – 2.6 eV para incidir sobre la muestra, y así excitar los grupos funcionales presentes; lo que la hace adecuada para el análisis de estructuras de carbono; como es el caso de los NTCs con diámetros entre 0.5 – 3 nm que presentan transiciones de energía entre 1-3 eV. [47].

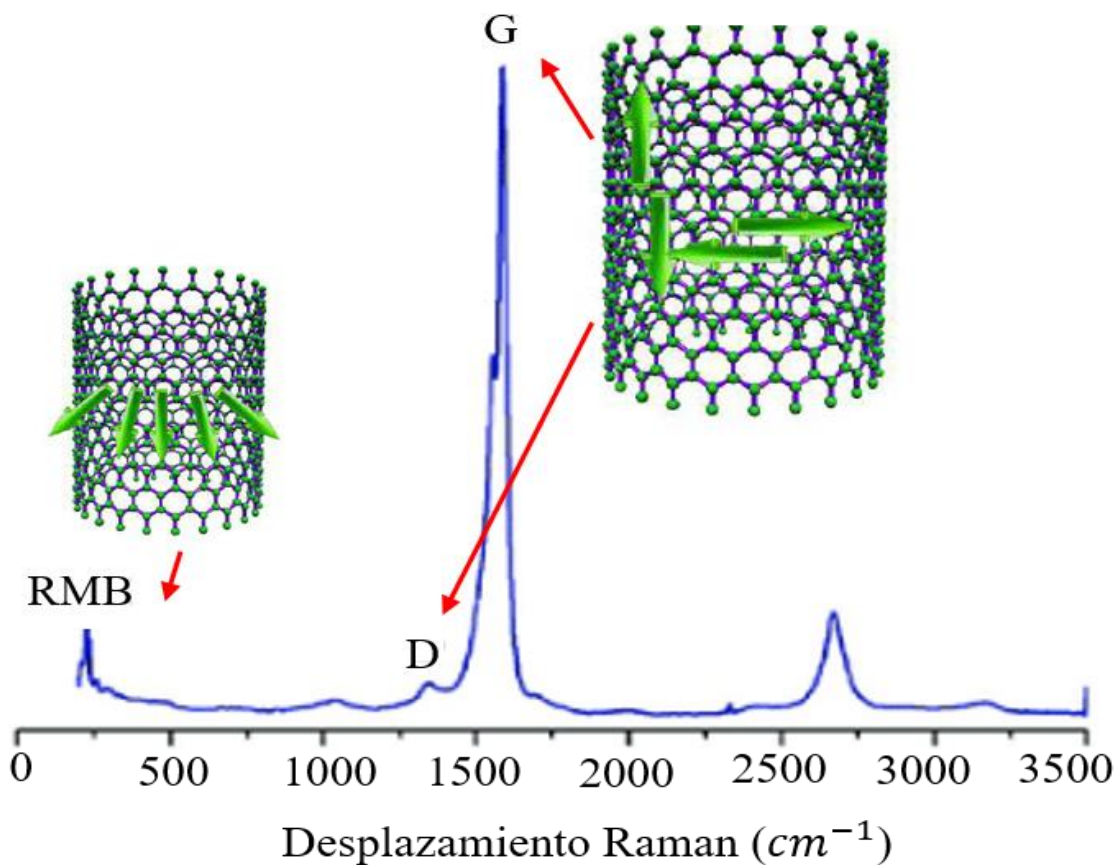
En los espectros Raman de los NTCs se obtienen 3 bandas características:

1. Modos de respiración radial (RBM), el cual se observa en el intervalo de 50-350  $\text{cm}^{-1}$ . Es pico es característico de SWCNTs, y se utiliza para obtener el diámetro y la quiralidad mediante el diagrama de katura [48].

2. Modos tangenciales: Banda G, alrededor de  $1600\text{cm}^{-1}$  y banda D alrededor de  $1300\text{cm}^{-1}$  (figura 12). Se utilizan para evaluar la cristalinidad de los nanotubos, grado de daño superficial de las paredes laterales y pureza y composición, mediante la relación de intensidades de banda. La banda D corresponde a los defectos y la banda G al orden de cristalinidad de los nanotubos, es decir enlaces  $\text{sp}^2$  provenientes de las hojas gráficas [49].

3. La banda  $\text{G}'$ , correspondiente al sobretono de la banda D [40].

Figura 12: Principales modos vibracionales de nanotubos de carbono.



Fuente: Viviana Jehová González Velázquez

**Potencial zeta:** La potencial zeta, es el potencial eléctrico que existe entre la distancia de partículas, es decir, es la medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática entre las partículas coloidales, y es uno de los parámetros fundamentales que afectan la estabilidad [51].

Debido a las características iónicas y de bipolaridad, se da una dispersión de partículas coloidales en una la solución cargada eléctricamente. Las partículas dispersas en la solución tienen iones de carga opuesta a la capa fija, dando pie, a una capa doble eléctrica en la región de interface partícula-liquido. La capa doble está compuesta por la región interna que contiene iones unidos fuertemente a la superficie y una región de difusión con la distribución de iones, la cual es determinada mediante el balance de fuerzas electrostáticas y movimiento termal aleatorio [52]. Esta medida se obtiene cuando el potencial de esta región decae a medida que disminuye la distancia de la superficie, hasta que esta llegue a cero.

Una de las principales importancias de hacer esta medición, es que aporta información detallada sobre el origen de la dispersión, agregación o floculación; con la adquisición de estos datos se puede determinar lo parámetros más adecuados para la formulación de dispersiones, emulsiones y suspensiones.

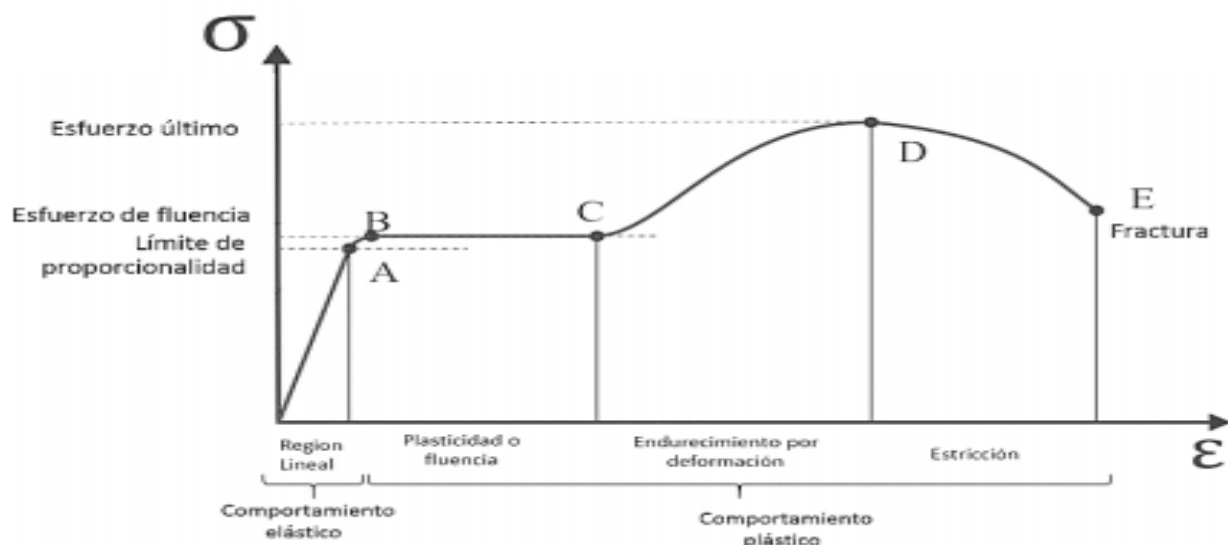
**Ensayo de compresión para cilindros de concreto o cemento:** Para determinar algunas propiedades mecánicas, como el módulo de elasticidad, resistencia ultima a compresión, resistencia a la fluencia, tenacidad, entre otras, de un cemento o concreto, se desarrolla un ensayo cuasi-estático de compresión, cuya aplicación y resultados buscan ser normalizados mediante la norma ASTM-C39 [53]. Los resultados de esta prueba son empleados como punto de partida o referencia para el control de calidad, de mezclado, con el fin de determinar el cumplimiento de especificaciones y normativas, además de evaluar los efectos y efectividad de la aplicación de aditivos.

Según la ASTM-C39 [53], esta prueba consiste en la aplicación de una fuerza uniaxial de tipo compresivo, mediante una maquina con especificaciones y características estipuladas en el

punto 6 de la norma, sobre una probeta cilíndrica del concreto o cemento, con una velocidad de aplicación dentro de un rango prescrito, hasta el momento en que la pieza de material falle. A partir de esta prueba se obtienen la deformación del cilindro y la carga [54] asociada a la deformación, estos datos son tratados de igual manera que los obtenidos mediante el ensayo de tensión, para obtener una gráfica de esfuerzo en función de la deformación unitaria y cuyo procedimiento es especificado por William F. Smith y Donald R. Askeland [55][56].

Según los autores ya mencionados, a partir de los valores de carga arrojados por la máquina, se obtienen los datos de esfuerzo ingenieril dividiendo esta magnitud entre el área de sección transversal de la probeta de cemento o concreto ensayada; así mismo, dividiendo la diferencia de la longitud final y la longitud inicial entre la longitud inicial, se determina el valor de deformación unitaria cuyo valor se multiplica por 100, si lo que se desea es encontrar el porcentaje de deformación. Graficando estos valores se obtiene una curva de esfuerzo-deformación. De la cual se obtienen valores y propiedades mecánicas de la probeta, como se observa en la figura 13.

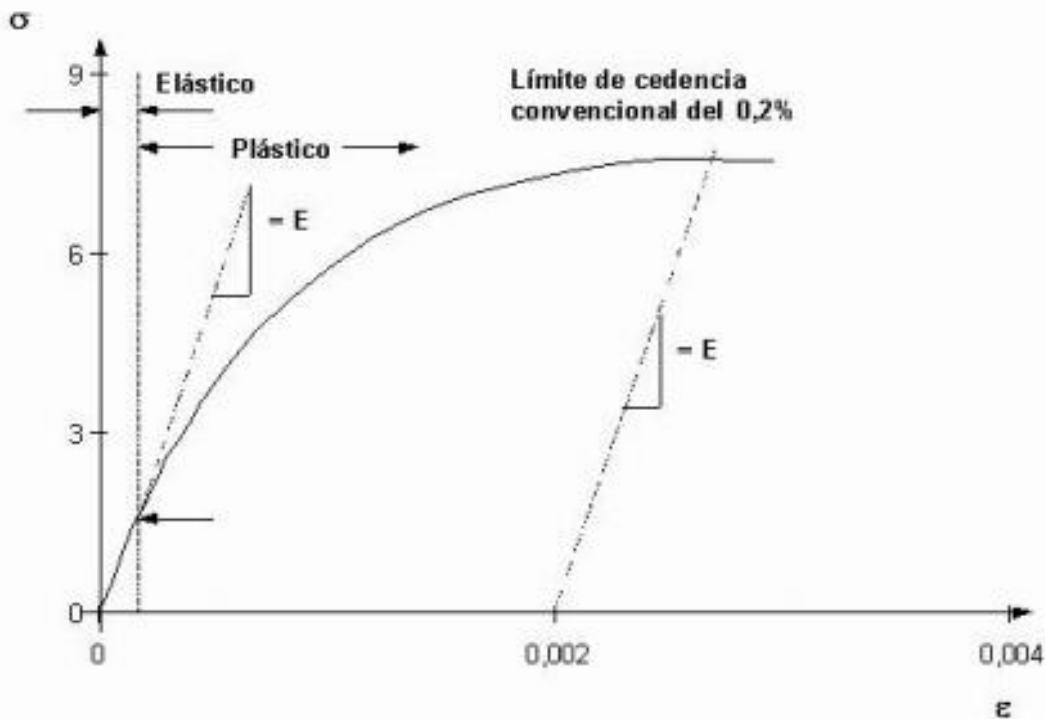
Figura 13: Diagrama esfuerzo ( $\sigma$ ) - Deformación ( $\epsilon$ ).



Fuente: María Fernanda González Rodríguez

A partir de la gráfica resultante de los datos obtenidos, se pueden deducir propiedades como el módulo de elasticidad del material, que está relacionado con la fuerza de enlace entre sus átomos y este módulo se puede calcular a partir del valor que posee la pendiente de la primera región de la curva, es decir, la relación entre el esfuerzo y la deformación unitaria en la parte elástica (lineal) de la gráfica y determinando la rigidez del material; otra propiedad extraíble de la gráfica es el esfuerzo de cedencia, que es el valor de esfuerzo a partir del cual el material deja de tener un comportamiento elástico para tener uno plástico, es decir, su deformación pasa de ser temporal a ser permanente y se calcula desplazándose al 0.002 de deformación unitaria y trazando allí una línea con una pendiente igual a al módulo de elasticidad, para encontrar el punto de intersección con la curva, cuyo valor de esfuerzo corresponde al esfuerzo de cedencia, este procedimiento es conocido como el método de corrimiento Off.Sett (figura 14) para calcular límite de fluencia.

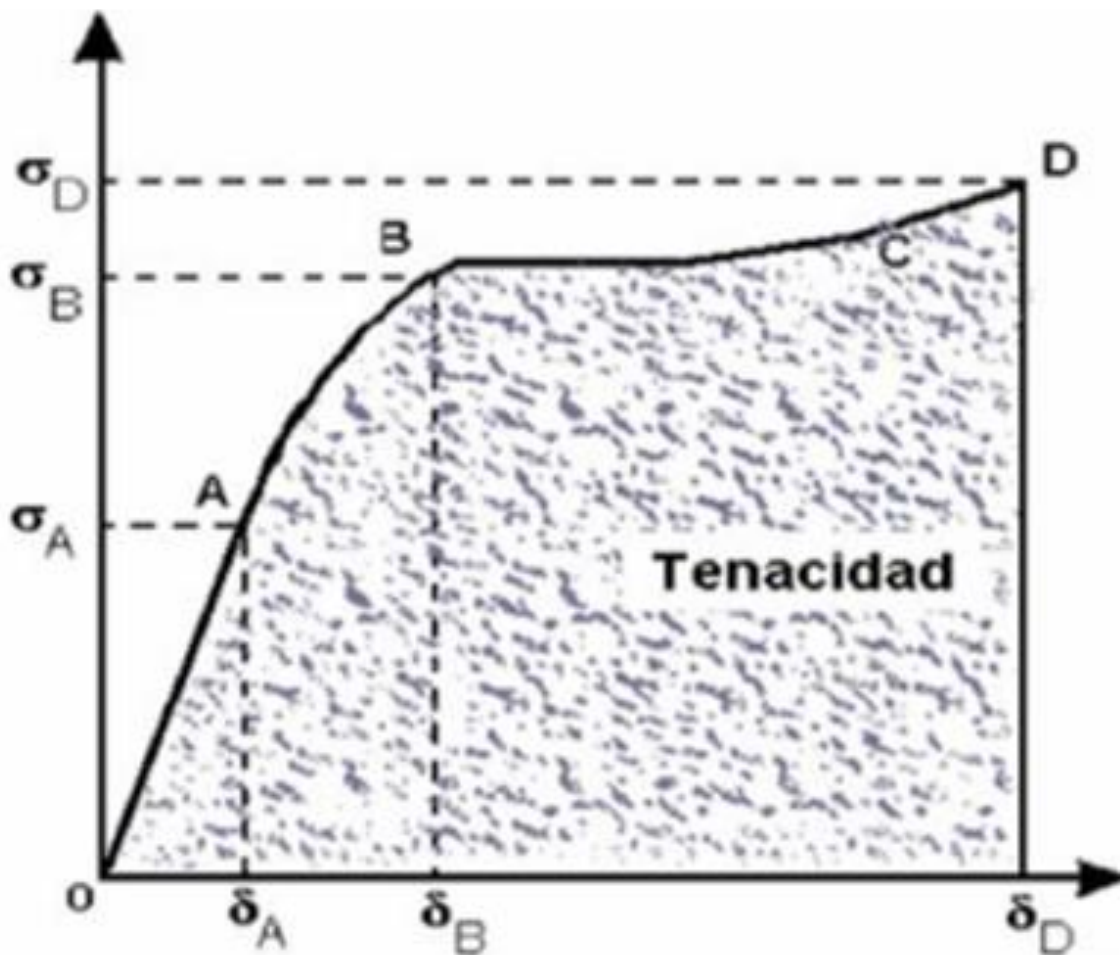
Figura 14: Método de corrimiento off Sett para calcular límite de fluencia.



Fuente: Carles Riba Romeva

Además de las propiedades mencionadas anteriormente también se puede calcular el esfuerzo último del material, que corresponde al punto más alto de la curva esfuerzo- deformación unitaria, y que se refiere a la máxima capacidad que tiene el material de soportar esfuerzo axial compresivo; y la tenacidad (figura 15) que corresponde a la capacidad que posee el material para absorber energía por unidad de volumen y se obtiene a partir del cálculo del área bajo la curva en la gráfica.

Figura 15: Curva de esfuerzo - deformación.



Fuente: J. Pino Mínguez

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB): Esta técnica de caracterización se utiliza para estudiar la morfología de las muestras, obteniendo una imagen a partir de la absorción de electrones

incidentes y la expulsión de electrones secundarios y elásticos. Consiste en hacer incidir un haz electrónico sobre la muestra, lo cual permite hacer un barrido por la zona; durante este proceso el haz electrónico pierde energía mediante la excitación del proceso inelásticos con los átomos del material, como la generación de electrones secundarios. La producción de electrones secundarios se mantiene constante hasta que cambie la morfología.



## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA**

El estudio desarrollado, además de los elementos asociados a la fase técnica, se constituye en una investigación cuantitativa con diseño experimental y un alcance descriptivo con algunas características correlacionales. Así mismo siendo un diseño experimental tiene una subdivisión que es factorial asimétrica, en la que se ejecutan dos factores: la energía (8 variaciones) y la concertación (6 variaciones). En ese orden de ideas y para realizar la variación del primer factor energía, se dejó la concentración del surfactante constante en 10 Mm debido a que esta molaridad es altamente reportada en los artículos referentes. Toda vez que para para realizar la variación del primer factor molaridad, se dejó la energía constante en 390 J/g debido a que esta es altamente reportada en los artículos referentes.

Con base en lo anterior, se seleccionaron 3 energías para las probetas, la primera se escogió debido a que en las pruebas fisicoquímicas los resultados eran negativos, la segunda debido a que era la más reportada y la tercera debido a que mediante las pruebas fisicoquímicas, es considerada era la óptima.

En este capítulo se presenta la metodología empleada para llevar a cabo la investigación experimental, la cual consistió principalmente en tres etapas, como se observa en la tabla 6: (i) una de optimización de variables: energía y dispersantes, en el proceso de dispersión de nanotubos de carbono en agua a través de potencia ultrasónica. (ii) mediante técnicas físico químicas, se eligen 3 energías con la más óptima concentración de dispersante; y finalmente, (ii) se validó la mejor condición de proceso, mediante la evaluación en pastas de cemento, según la norma ASTM.

Tabla 6: Resumen de etapas, actividades y finalidades planteadas.

ETAPA	ACTIVIDADES PRINCIPALES	FINALIDAD
<b><u>Etapa 1</u></b>	Variación de energía en el proceso ultrasónico	Optimizar la energía en el proceso ultrasónico
	Variación de la concentración del dispersante en el proceso ultrasónico	Optimizar la concentración del dispersante en el proceso de dispersión
<b><u>Etapa 2</u></b>	Caracterización mediante espectroscopia UV-vis	Identificar que energías y concentración de dispersante que presentan mayor intensidad en el pico de 300 característico de los NTC individualmente.
	Caracterización mediante potencial Z	Evaluar en que zona del potencial eléctrico se encuentra la dispersión, para determinar si es estable en la suspensión.
	Caracterización mediante espectroscopia Raman	Monitorear cualitativamente el daño inducido en la estructura de los nanotubos de carbono
<b><u>Etapa 3</u></b>	Ensayo de resistencia en moneros	Medir el efecto de los MWCNT y del dispersante en morteros de cemento portland por medio de ensayos cuasi-estáticos de compresión.
	Caracterización mediante MEB	Evidenciar el anclaje de los MWCNT en la estructura cementante.

Fuente: Elaboración Propia.

A continuación, se presenta en detalle el montaje experimental y materiales requeridos para cada etapa: la preparación de la muestra y el diseño de la matriz experimental en los casos que aplica; finalmente se presentan una breve descripción de las técnicas y las especificaciones técnicas de los equipos empleados.

### 3.1 Materiales

En la tabla 7 se presentan los materiales empleados durante el desarrollo de la investigación con las características básicas reportadas en la ficha técnica.

Tabla 7: Descripción de materiales empleados.

NOMBRE	CARACTERÍSTICAS POR FICHA TÉCNICA
Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT)	Grado industrial NC7000 producido por Nanocyl
Agua tipo 1	Resistividad mínima a 25 °C $M\Omega = 18,2$ Conductividad eléctrica valor máximo a 25 °C $\mu S/cm = 0,056$ TOC máx. ( $\mu g/L$ ) = 10 Sodio máx. ( $\mu g/L$ ) = 1 Sílice máx. ( $\mu g/L$ ) = 3 Cloro máx. ( $\mu g/L$ ) = 1
Tritón TX-100	M = 646.85 g/mol Densidad = $1.060 \pm 0.01 g/cm^3$
Cemento gris portland	Rige bajo la norma NTC121 Tipo 2 Óxido de magnesio, MgO, máximo(%) : 6 Trióxido de azufre, máximo (%): 3.5 Tiempo de fraguado: Inicial: Mayor 60 min Final: Mayor 10 horas Falso fraguado, penetración final mínimo % = 50 Calor de hidratación, Calor de hidratación = 330 kJ/kg

Fuente: Creación Propia.

### 3.2 Equipos

Sonda ultrasónica: La dispersión de los MWCNT en un medio acuoso se realizó mediante agitación mecánica por medio de una sonda ultrasónica de titanio vibra-cell de 20 kHz con una consola de control de 500 vatios y amplitud del 40% en ciclos de 20 segundos de encendido / apagado. Se aplicaron las siguientes energías de sonicación: 90 J/g, 190 J/g, 290 J/g, 340 J/g, 390 J/g, 440 J/g, 490 J/g y 590 J/g.

Espectroscopia UV-Vis: Se obtuvieron espectros de absorbancia utilizando un espectrofotómetro UV-Vis UV2600 de Shimadzu con un rango espectral de 200 a 850 nm,

equipado con doble haz y una esfera integradora. Los espectros fueron medidos en la región de 250 a 600 nm, en el Laboratorio de espectroscopia (LE) de la Universidad Industrial de Santander.

**Espectroscopía RAMAN:** Los espectros Raman fueron adquiridos mediante el uso de un microscopio confocal Raman: LabRam HR Evolution, Horiba Scientific (YOBIN IVON), con las siguientes condiciones: laser de 532nm, microscopio óptico con aumento de 10X y en una región de 1250-1690  $\text{cm}^{-1}$ . Los ensayos se realizaron en el Laboratorio de espectroscopia (LE) de la Universidad Industrial de Santander.

**Potencial zeta:** Se utilizó una celda Malvern Instruments DTS 1061, en un equipo Zetasizer Nano Series con referencia Xetasizer nano Ze3690 de Malvern: entre los parámetros elegidos para la medición se tomó el agua como dispersante con un índice de refracción de 1.33 a 25°C. Las medidas se realizaron en el Laboratorio de espectroscopia (LE) de la Universidad Industrial de Santander.

**Resistencia mecánica:** Para este ensayo se utilizó una maquina multiusos Humboldt Master Loader 5030 con celda de carga de 50kN de capacidad, los parámetros establecidos fueron: velocidad de 0.25 mm/min, tomando lecturas de deformación cada 0.010 mm y para cada lectura de deformación se hacía una lectura de carga en KN. Las medidas se realizaron en el laboratorio de materiales Julio Robledo Isaza de la Universidad Nacional de Colombia- Sede Manizales.

**Microscopia Electrónica de Barrido:** Para la caracterización de la morfología se utilizó un microscopio Carl Zeiss EVO MA 10, equipado con un detector de deriva de silicio de 10 mm de Oxford modelo X-act: las medidas se realizaron con una distancia de trabajo de 8.5 mm y una energía de 10000 y 20000 kV. Se realizaron en el Laboratorio de Biomateriales de la Facultad de Minas la Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín.

### **3.3 Procedimiento experimental**

#### **3.2.1 Dispersión de los MWCNT**

Se prepararon dos ensayos experimentales para optimizar las variables en el proceso de dispersión, el primero consistió en la variación de la concentración del surfactante entre 10 mM y 100 mM, rango seleccionado, debido a que en la literatura la concentración más utilizada es de 10 mM, sin embargo, algunos trabajos lo realizan con concentraciones de 50 mM o 100 mM pero hay insuficiente información que compare el comportamiento de estas soluciones y nos permita determinar la concentración adecuada, por lo tanto se decidió tomar este rango para analizar el comportamiento. Aplicando la energía más reportada en la literatura (390 J/g). Las muestras se sometieron a caracterizaciones físico – químicas (UV-Vis, Potencial Z, Raman) para determinar la concentración adecuada (10 mM) para una mayor dispersión. El proceso siguiente consistió en variar la energía de la punta ultrasónica de 90 J/g hasta 590 J/g, con la molaridad determinada en la fase inicial del experimento (10 mM).

Para los ensayos se prepararon dispersiones acuosas que contenían 0,35% de MWCNT, porcentaje seleccionado con base a la literatura la cual fue guía para la metodología [62] utilizando TX-100 como tensoactivo, ya presenta un carácter no iónico y aportara cargas negativas, por lo tanto, no afecta la repulsión o atracción electrostática del nanotubo. El tensoactivo se empleó en las siguientes concentraciones de 10 mM, 20 mM, 40 mM, 60 mM, 80 mM y 100 mM. El tensoactivo se mezcló con agua tipo 1 mediante agitación magnética durante 5 minutos a temperatura ambiente, seguidamente se retiró el agitador magnético y se agregaron los MWCNT a la solución. La mezcla fue llevada a la cabina de la punta ultrasónica para llevar a cabo la sonicación; las energías aplicadas por la punta ultrasónica fueron de 90 J/g, 190 J/g, 290 J/g, 340

J/g, 390 J/g, 440 J/g, 490 J/g y 590 J/g con la finalidad de optimizar la energía, para garantizar un grado de dispersión adecuado.

El proceso de sonicación se llevó a cabo en un procesador ultrasónico de 500 vatios y amplitud del 40% en ciclos de 20 segundos de encendido / apagado para evitar el sobrecalentamiento de las muestras; adicionalmente, para complementar el aspecto ya mencionado, las muestras se sumergieron en baño frío durante todo el proceso de sonicación, como se observa en la figura 16; sin embargo, la temperatura del proceso osciló entre los 30°C-66°C.

Figura 16: Montaje empleado para el proceso de sonicación.



Fuente: Universidad Industrial de Santander.

El tiempo de sonicación fue calculado siguiendo la referencia del trabajo publicado por Mendoza-Reales y colaboradores, donde establecieron que para 155 g de solución ( H<sub>2</sub>O + TX-100 + MWCNT) se requiere de 60 minutos de proceso [30]. Con base a este dato se realizaron los siguientes cálculos, para determinar el tiempo sonicación:

Para cada una de las concentraciones, primero se calculó el valor de número de moles del surfactante, posteriormente se calculó el peso de surfactante que se va a emplear, teniendo en cuenta la cantidad de cada una de los elementos empleados (surfactante, agua y nanotubos carbono), se calculó la cantidad de materia total, y ya con base a esto se calculó el tiempo.

Para 10 mM tenemos:

$$M = \frac{n}{1L}$$

$$0.01 \text{ mol} \rightarrow 1000ml$$

$$n \rightarrow 100ml$$

$$\mathbf{n = 0.001 \text{ mol TX} - 100}$$

$$g = nP_m = 0.001 \text{ mol} * 647 \text{ g/mol}$$

$$\mathbf{g = 0.647 \text{ g TX} - 100}$$

Cantidad material:

$$100 \text{ g de H}_2\text{O}$$

$$0.647 \text{ g de TX} - 100$$

$$0.35 \text{ g de MWCNT}$$

$$\mathbf{TOTAL = 100.997 \text{ g}}$$

Cálculo de tiempo:

$$\text{Referencia } 390 \text{ J/g} * 155 \text{ g} = 60450 \text{ J}$$

$$390 \text{ J/g} * 100.997 \text{ g} = 39388.83 \text{ J}$$

$$60 \text{ min} \rightarrow 60450 \text{ J}$$

$$X \rightarrow 39388.83 \text{ J}$$

$$X = 39.0956 \text{ min}$$

Para las demás concentraciones se siguió el mismo procedimiento y se obtuvieron los siguientes datos (Tabla 8):

Tabla 8: Tiempos de sonicación para cada concentración. obtenidos con los siguientes parámetros: Energía: 390J; Volumen: 100ml; 0.35% de NTC.

Molaridad	Cantidad dispersante	Tiempo
10mM	0.647g	39:10 min
20mM	1.29g	39:35min
40mM	2.59g	39:85min
60mM	3.88g	40:35min
80mM	5.18g	41:25 min
100mM	6.47g	41:35min

Fuente: Elaboración Propia

Para obtener el tiempo de dispersión manteniendo constante la molaridad del dispersante (0.647 g), volumen (100 g) y el porcentaje de nanotubos de carbono (0.35g), se siguió con el siguiente procedimiento matemático:

Estableció masa total de la solución

$$100 \text{ g de } H_2O$$

$$0.647 \text{ g de TX} - 100$$

$$0.35 \text{ g de MWCNT}$$

$$\textbf{TOTAL = 100.997 g}$$



Se calculó el tiempo (ejemplo para 590J/g):

$$\text{Referencia } 390 \text{ J/g} * 155 \text{ g} = 60450 \text{ J}$$

$$590 \text{ J/g} * 100.997 \text{ g} = 59588.23 \text{ J}$$

$$60 \text{ min} \rightarrow 60450 \text{ J}$$

$$X \rightarrow 59588.23 \text{ J}$$

$$X = 59.1546 \text{ min}$$

A partir de este procedimiento se puede obtener el tiempo de sonicación para las demás energías. En la tabla 9 se muestran el tiempo de sonicación para cada una de las energías.

Tabla 9: Tiempos de sonicación para cada energía. Con los siguientes parámetros: Moralidad dispersante: 10mM (0.647g); Volumen: 100ml; 0,35% de NTC.

Energía	Tiempo de dispersión
90J/g	9:02 min
190J/g	19:05 min
290J/g	29:08 min
340J/g	34:08 min
390J/g	39:10 min
440J/g	44:11 min
490J/g	49:12 min
590J/g	59:15 min

Fuente: Elaboración Propia.

Seguidamente, las muestras fueron almacenadas en frascos tapa rosca de 40 ml, como se observa en la figura 17, a una temperatura de 22°C, en un lugar oscuro durante 13 semanas, ya que, es en ese tiempo donde las muestras vuelven aglomerarse y pierden las características por lo tanto se para con el análisis.

Figura 17: Almacenamiento de muestras.



Fuente: Elaboración Propia.

### 3.2.2 Caracterización de dispersiones

Para realizar las mediciones mediante espectroscopia UV- vis se tomó una alícuota líquida de cada solución y se diluyó en agua tipo 1 mediante un factor 1:100 (figura 13); adicionalmente, se preparó una muestra de agua tipo 1 y surfactante TX-100, mediante agitación magnética para ser utilizada como blanco de referencia. Las mediciones se efectuaron en un rango de medida de 200 -600 nm durante las semanas 1, 2, 4, 7 y 13 de almacenamiento, con la finalidad de observar el grado de dispersión y el tiempo de estabilización de la dispersión.

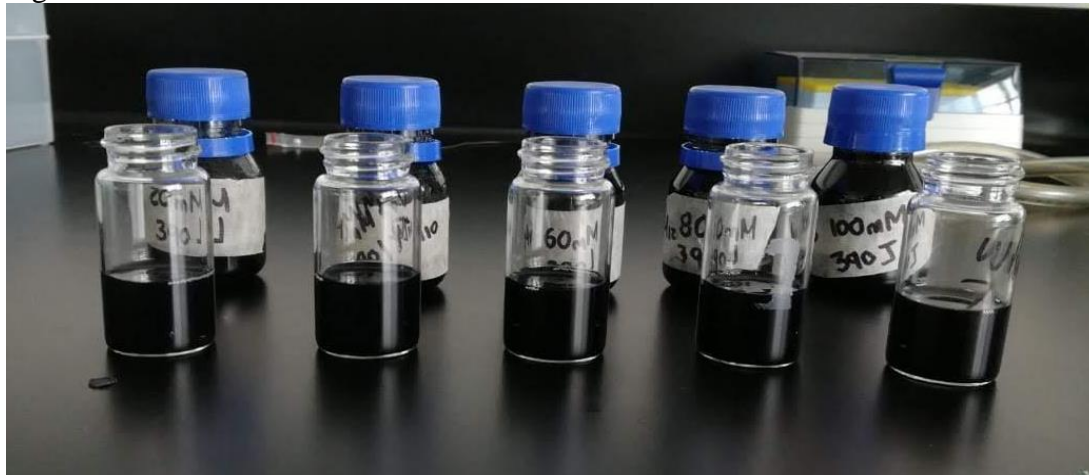
Con el fin de potencializar los datos de estabilidad en el tiempo, se implementaron medidas de potencial Z a suspensiones diluidas (0.01% en peso) a una temperatura de 25°C, con coeficiente de reflexión de 2.42 y número de onda de absorción de 0.019. Estas medidas se realizaron en la semana 1, 2 y 4, debido a que en la semana 4, la dispersión se encuentra en la zona de potencial eléctrico inestable (+25 mV y -25 mV) para las suspensiones.

Otro aspecto importante, fue la evaluación del daño de los MWCNT debido a la energía aplicada en el proceso de sonicación. Para este aspecto se utilizó espectroscopia Raman. Los espectros se midieron a una alícuota de solución desde 1250 cm<sup>-1</sup> hasta 1700 cm<sup>-1</sup> con longitud

de onda 532 nm y con objetivo de 10X como parámetros iniciales. Esta medición solo se realizó para la semana 1.

Con el fin de obtener la desviación estándar de los datos obtenidos, se realizaron 3 veces las mediciones con los mismos parámetros. A partir de la caracterización del grado de dispersión de los MWCNT por medio de espectroscopía UV-Vis, apoyados en los resultados de RAMAN y potencial z, se escogió la concentración y tres energías de sonicado adecuadas para la preparación de las dispersiones que serán mezcladas con el cemento.

Figura 18: Disolución de Muestra



Fuente: Elaboración propia

### 3.2.3 Preparación de probetas

Las probetas se prepararon en una relación de solución MWCNT/TX-100/H<sub>2</sub>O a cemento de 0.4 (dato seleccionado con base a la literatura) para todas las mezclas, como se observa en la ecuación, siendo este un parámetro constante:

$$\frac{\text{MWCNT/TX} - 100/\text{H}_2\text{O}}{\text{Cemento}}$$

Esta relación se implementó con soluciones de 190 J/g, 390 J/g y 490 J/g (la energía de 190 J/g fue seleccionada debido a que es la que primero pierde las características de una dispersión

adecuada, la 390 J/g ya que es la más empleada y mantiene por más tiempo la dispersión y la 490 J/g que sería la energía límite en ser la más óptima sin dañar la estructura de los nanomateriales) energías de dispersión, para la primera y cuarta semana, después del proceso de sonicación. Antes de utilizar estas soluciones para la construcción de las probetas, se hizo un baño en una cuba ultrasónica durante 10 minutos.

Para la fabricación de las probetas se utilizó un molde con forma cilíndrica, con dimensiones de 1 pulgada de diámetro por 2 pulgadas de alto en material PVC, como lo especifica la norma ASTM C109/C109M [63]. La construcción de los especímenes se realizó bajo la norma NTC 550; donde primero se mezcló el cemento con la solución de MWCNT/TX-100/ H<sub>2</sub>O, en un beaker, de forma manual con una espátula, hasta observar que la mezcla estaba totalmente homogenizada; seguidamente se selló el molde y su base con aceite mineral, para evitar que las probetas se adhieran a las paredes; después de esto, se continuó con el proceso de llenado que se realizó con la deposición de 3 capas iguales en el molde, empleando el método de compactación a través de apisonamiento y vibración.

Figura 19: Probetas de cemento en proceso de secado



Fuente: elaboración propia.

El método de compactación se hizo mediante la deposición de la mezcla de cemento en el molde, moviendo la cuchara por el perímetro, garantizando la completa distribución del material y reduciendo la segregación; luego de aprisiona con una varilla con extremo redondeado, dando 50 golpes por capa, en toda su profundidad y distribuyéndose uniformemente sobre la sección transversal del molde. Con el fin de tapar cualquier orificio que haya quedado y de sacar las burbujas, se golpearon los bordes del molde suavemente con un martillo de caucho 50 veces. Una vez se llenó el recipiente, con la ayuda de una espátula, se retiró el exceso de concreto para obtener una superficie homogénea y lisa, como se observa en la figura 19. Finalmente, las muestras se dejan en un ambiente libre de corrientes de evaporamiento (sol, vientos, etc.), a una temperatura de 22°C. Las muestras se desmoldearon después de 24 h y se curaron en un baño saturado de cal (Figura 20) como se sugiere en la norma ASTM C192 [64] (Práctica estándar para hacer y curar especímenes de prueba de concreto en el laboratorio).

Figura 20: Proceso de baño de curado.



Fuente: Elaboración Propia

### 3.2.4. Ensayo sobre probetas

Los ensayos se hicieron a los 7,14, 26 días de hidratación. Las muestras fueron retiradas del agua de curado y se sometieron inmediatamente a 0.25 mm/min de esfuerzo mediante el ensayo obteniendo lecturas cada 0.010 mm, la variable respuesta fue resistencia a la compresión.

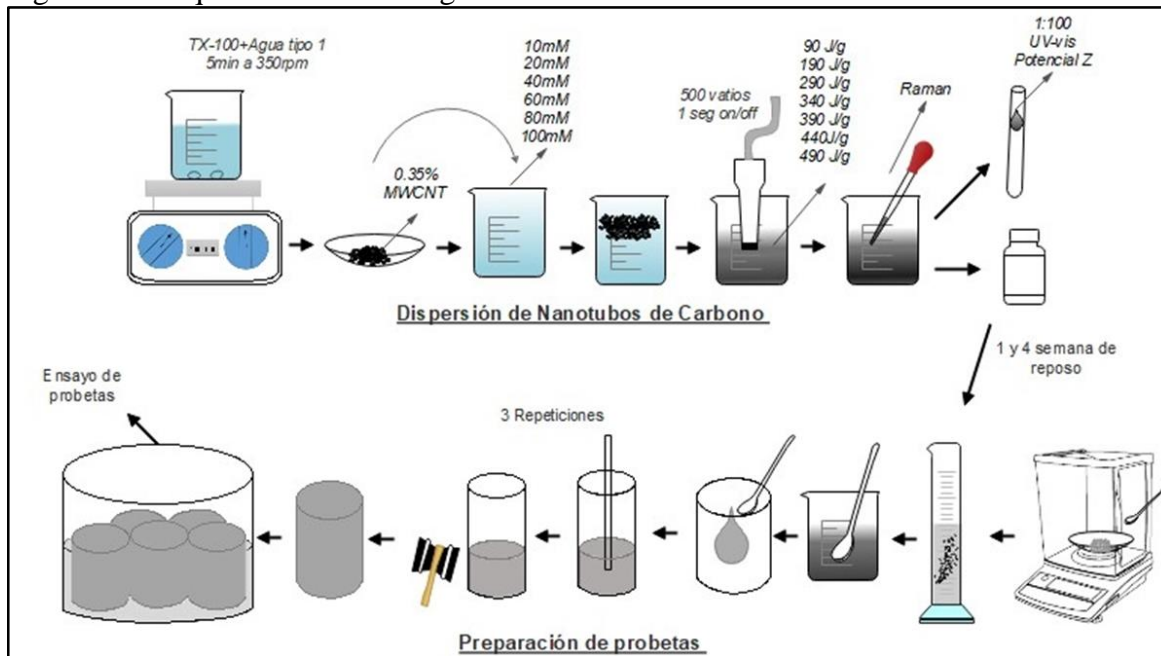
Figura 21: Ensayo mecánico.



Fuente: Elaboración.

### 3.2.5 Esquema de metodología

Figura 22: Esquema de metodología



Fuente: Elaboración Propia.



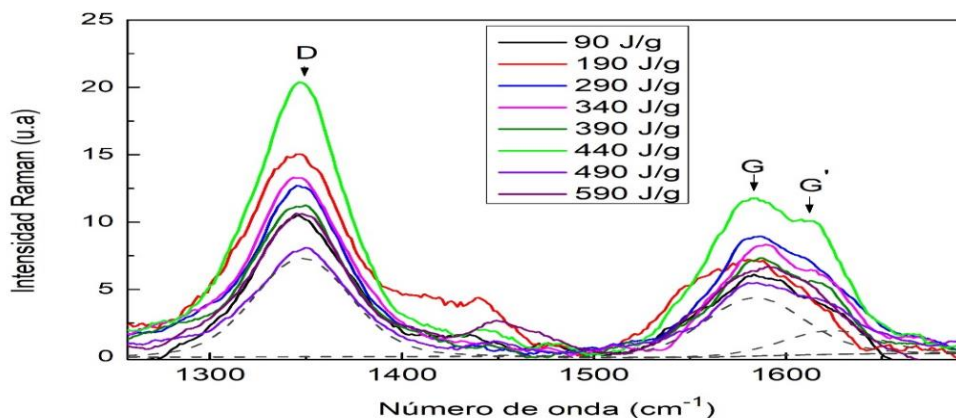
## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### Espectroscopia Raman

En la figura 23, se comparan los espectros de Raman de 8 muestras variando la energía de sonicado con una molaridad constante de 10 mM (con una mayor frecuencia). Los espectros de MWCNTs desordenados se componen de tres picos característicos: el pico de  $1344\text{ cm}^{-1}$  (la llamada banda D) debido al modo de fonón inducido por defectos asociado al desglose de trastornos de la restricción cinemática (modo de respiración  $A_{1g}$ , figura 19 b) [65], es decir, esta banda se atribuye al desorden, debido a la presencia de vacantes, defectos o tamaño finito de la red, constituida por enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$ ; el pico  $1591\text{ cm}^{-1}$  (la llamada banda G) asignado al modo de fonón permitido por Raman (banda  $E_{2g}$ , figura 24 a), muestra la vibración de los enlaces  $sp^2$  carbono-carbono de la estructura del grafito [66] y la banda  $G'$  en el pico  $1622\text{ cm}^{-1}$  está relacionado a procesos de dispersión de segundo orden. En este proceso de dispersión pueden estar involucrados dos fonones del mismo modo (sobretono) o fonones de diferentes modos (combinación), este pico tiene orígenes similares a la banda D [43].

Figura 23: Espectros RAMAN de MWCNT/Agua a diferentes energías de sonicado, adicionalmente con las líneas punteadas se muestra la deconvolución de la banda D, G y  $G'$ .

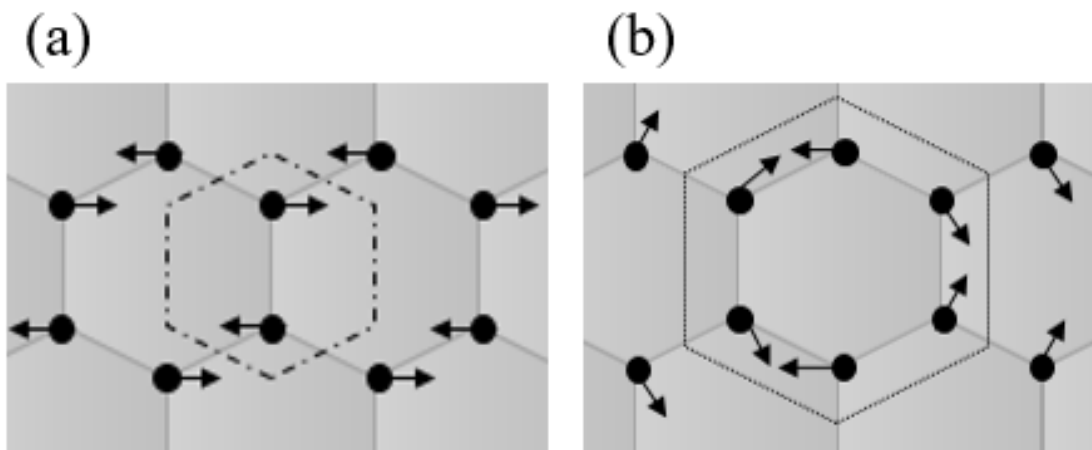


Fuente: Elaboración Propia.



Con el fin de estimar el orden estructural, se tiene en cuenta la evaluación del estrechamiento de la banda G y la relación  $I_D/I_G$ , considerando que la intensidad de la banda D disminuye a medida que disminuye la densidad de los defectos. Con el fin de calcular la relación  $I_D/I_G$  se aplicó el proceso de deconvolución respecto a la mayor intensidad de la banda y funciones de probabilidad Lorentziana para las 3 bandas (D, G, G') características; lo que permite obtener la posición de los picos y las áreas bajo la curva. Este proceso se realizó para cada experimento. Anexo 8.1.

Figura 24: Patrones de vibración con notación de Mulliken, (a) Modo E<sub>2g</sub>. (b) Modo A<sub>1</sub>



Fuente: Elaboración Propia.

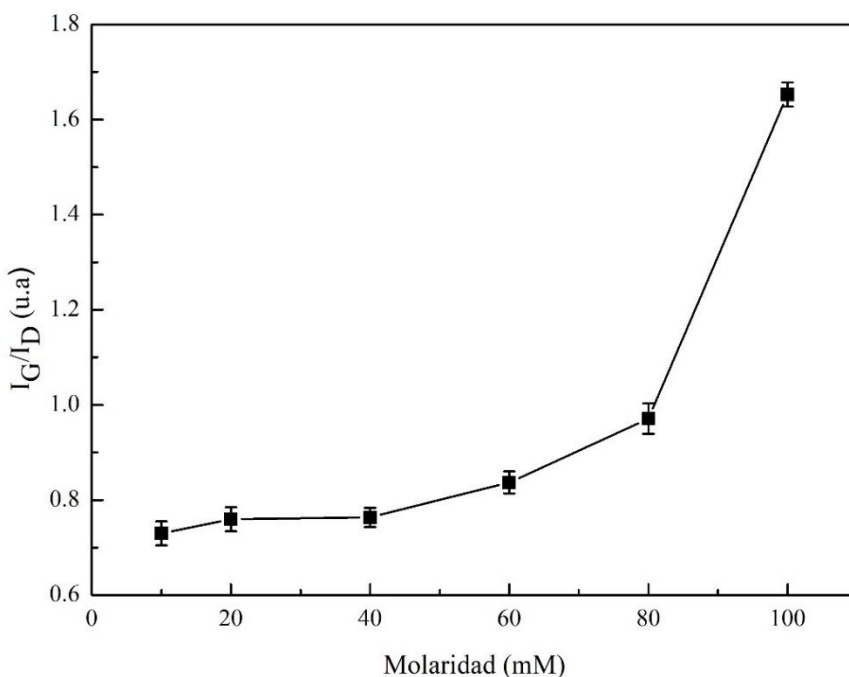
La relación  $I_G/I_D$  se calculó con la finalidad de observar la relación del desorden inducido con el incremento de la energía de sonicado y la concentración molar del dispersante. En la figura 25, se muestra la evolución de la relación  $I_G/I_D$  de MWCNT/ H<sub>2</sub>O+TX-100 con el incremento de molaridad, donde se observa una tendencia creciente, lo que significa que a mayor molaridad del dispersante los aglomerados de MWCNT disipan mejor la energía de sonicado y causan menor desorden en el sistema, por lo tanto, como en este caso se busca un mayor desorden de la solución, se hace necesario molaridades bajas [67].

La afirmación anterior se explica bajo los siguientes fenómenos: el efecto generado por el tensoactivo es mantener la separación entre los MWCNTs mientras estos se encuentran sometidos a movimientos brownianos, originados por la punta ultrasónica, dando lugar a un corte local para deshilar el extremo del haz de MWCNTs (figura 26). Por otra parte, en términos de interacción, las moléculas del tensoactivo y los NTC presentan 3 estados distintos: el estado del paquete, el estado de micela y el estado de descompresión [68]. Con base a los estados mencionados anteriormente se explica la figura 25, en la cual se observa un aumento pronunciado de la relación IG/ID, en los valores de molaridad mayores a 60 mM, lo que indica que se presenta un estado de paquete, ya que la interacción tubo-tubo es dominante. Esto debido a que la solución presenta una alta cantidad de iones tensoactivos, generando un aumento en la densidad, lo que hace necesario aplicar una energía de sonicado elevada; al no cumplirse con este requerimiento, las afectaciones en la superficie de los MWCNT no serán significativas, ya que la energía inducida interacciona con los iones de TX-100, lo que ocasiona que no se dé una relación efectiva entre las moléculas de TX-100 con los residuos carboxílicos y la transformación de enlaces  $sp^2$  en átomos de carbono hibridados  $sp^3$  derivados de la energía de sonicado. Esta relación efectiva no se da en vista de que no se origina la cantidad necesaria de enlaces generados por la deshilada para entrelazarse con las moléculas de TX-100, que en este caso se presenta en gran cantidad.

Por otra parte, para valores menores a 60 mM, se presentan el estado micelar y el estado de descompresión, esto debido a que los NTC individuales están recubiertos con moléculas de tensoactivo, en las cuales la interacción entre moléculas TX-100 y los MWCNT se vuelve importantes. Adicionalmente, los paquetes de los MWCNTs se descomprimen con la adsorción de las moléculas de TX-100 alrededor de los espacios entre los paquetes de MWCNTs causados por

la sonicación. Basados en los resultados obtenidos se eligió la molaridad de 10 mM, ya que lo que se espera obtener en esta investigación es la dispersión de MWCNT en una solución.

Figura 25: Relación IG/ID de MWCNT/Agua+TX-100 con diferente molaridad.



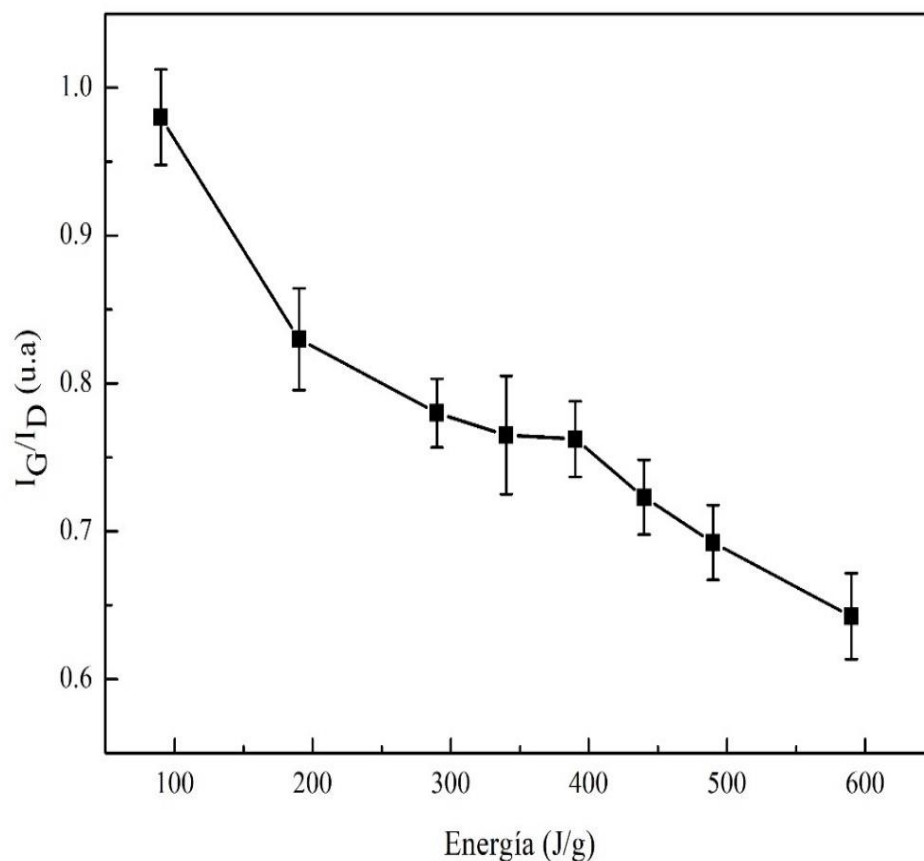
Fuente: Elaboración Propia.

En la figura 25, se muestra la relación IG/ID de MWCNT/ H<sub>2</sub>O+TX-100 a diferentes energías de sonicado con la molaridad constante de 10 mM, por consiguiente, se observa una tendencia decreciente a media que aumenta la energía de sonicado; esto debido a la disminución de la intensidad del pico asociado a los enlaces C-C ordenados, lo que causa un efecto inversamente proporcional con la relación IG/ID. Una disminución significativa en la relación entre 1 y 0.75 se observa en el intervalo de 90 a 290 J/g, sin salir del rango de lo reportado en la literatura, por lo que se percibe que en esta región el proceso de sonicado causa alteraciones en la estructura de los MWCNTs, como moléculas inestables por la descomposición de la estructura, como se puede observar en la figura 22. La energía inducida es mayor que la energía entre enlaces

pi, lo que hace que se deshilen los haces sin lograr alcanzar la energía máxima permitida, efecto que se observa en la región comprendida entre 290 – 440 J/g, donde se presenta una relación IG/ID similar.

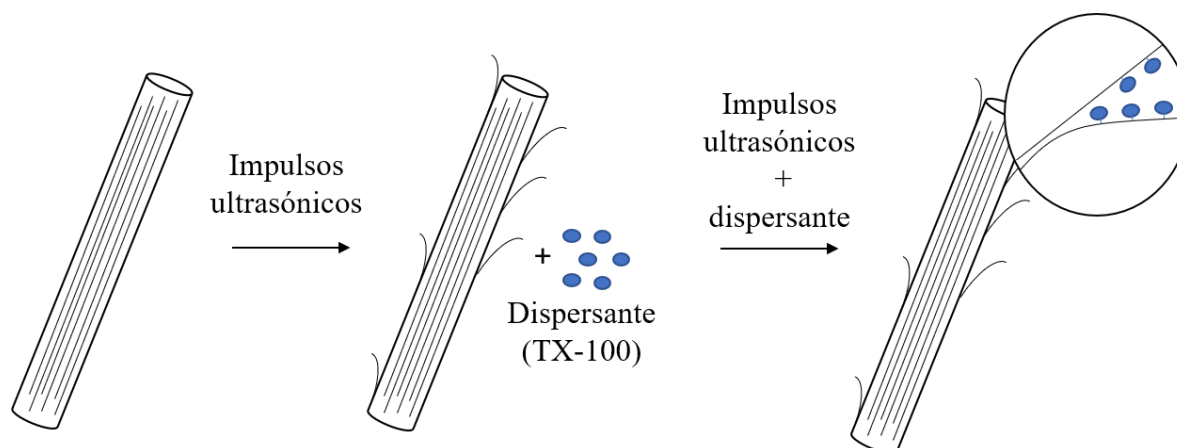
Para el ultimo rango la relación IG/ID disminuye nuevamente, por lo cual se podría decir que hubo una mejor dispersión; sin embargo, en trabajos reportados, no se consideran como las energías más optimas, ya que se atribuye a ruptura y fragmentación de los MWNCTs, debido a que la energía inducida afecta los enlaces pi y sigma de la estructura, lo que implica una pérdida de enlaces característicos que brindan las propiedades únicas de los nanotubos [69].

Figura 26: Relación IG/ID DE MWCNT/H2O+TX-100 a diferentes energías de sonicado.



Fuente: elaboración Propia.

Figura 27: Esquema del proceso de exfoliación gradual de los MWCNTs aglomerados.



Fuente: Elaboración Propia.

#### 4.2 Espectroscopia UV-vis

Con el fin de observar los cambios del grado de dispersión de cada muestra se llevó a cabo un monitoreo mediante la intensidad del espectro de absorbancia UV-Vis, debido a que, este método se basa en el hecho de que los NTC aglomerados muestran absorción en la región ultravioleta, mientras que los NTC individuales son activos en la región del UV-Vis. Se puede relacionar la intensidad de absorbancia con el grado de desenredo y dispersión en la solución [70][71], además las propiedades ópticas de los NTC dependen tanto de su carácter unidimensional (1D), como del confinamiento y la cuantización de los estados de energía electrónica y vibracional dependiendo de la dirección radial, esto da lugar a las singularidades de Van Hove (vHss), estas singularidades son únicas para cada NTC por la variación de los diámetros [72][73][74].

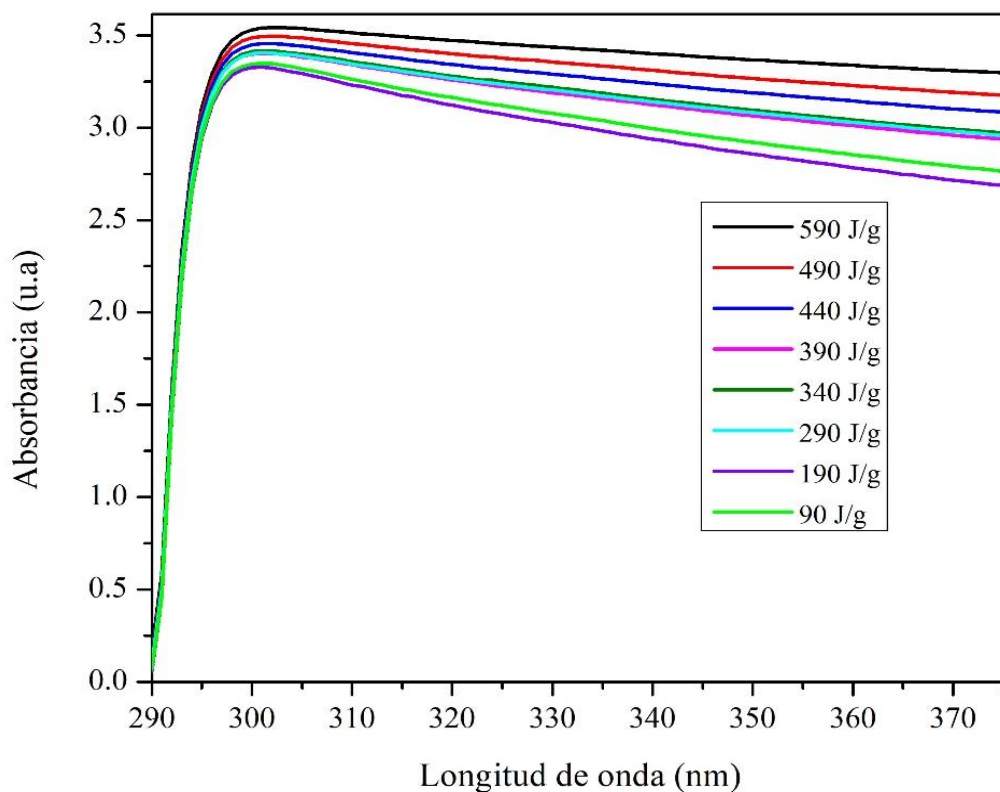
En la figura 28 se evidencian los cambios en el espectro de absorbancia de la dispersión a diferentes energías de sonicado de los MWCNTs en H<sub>2</sub>O + TX 100 con molaridad constante de tensioactivo de 10 mM, en la segunda semana, después del proceso de dispersión. En los espectros se observa el pico característico de los NTC individuales a una longitud de onda aproximada de 300 nm y un incremento en la intensidad del pico característico, a medida que aumenta la energía de sonicado, exceptuando las 2 primeras energías reportadas; donde la energía de 90 J/g y 190 J/g

no siguen la tendencia, sin embargo, no es de mayor relevancia ya que la diferencia es de 0.019 que se puede asociar a la desviación estándar.

En esta figura se muestra claramente la relación directa que hay entre la respuesta espectral de la absorbancia de la muestra y la energía inducida en el proceso de sonicado; lo anterior debido a que en el proceso de sonicación se generan dos efectos simultáneos en la solución, desaglomeración de los haces MWCNTs y fragmentación de los NTC individuales [75], dando lugar a una mayor cantidad de muestra dispersa lo que causará una mayor absorbancia.

Ya que no es posible mantener la sonicación constante a lo largo del proceso, por las fluctuaciones de voltaje, temperatura y energía mecánica entregada en la dispersión la cual se encuentra ligada al tiempo, se hace necesario graficar la absorbancia vs la energía total.

Figura 28: Evolución de los espectros UV-vis de una solución acuosa al 0.35% en peso de MWCNTs con 10mM de concentración del TX-100 en función de la energía de sonicación.



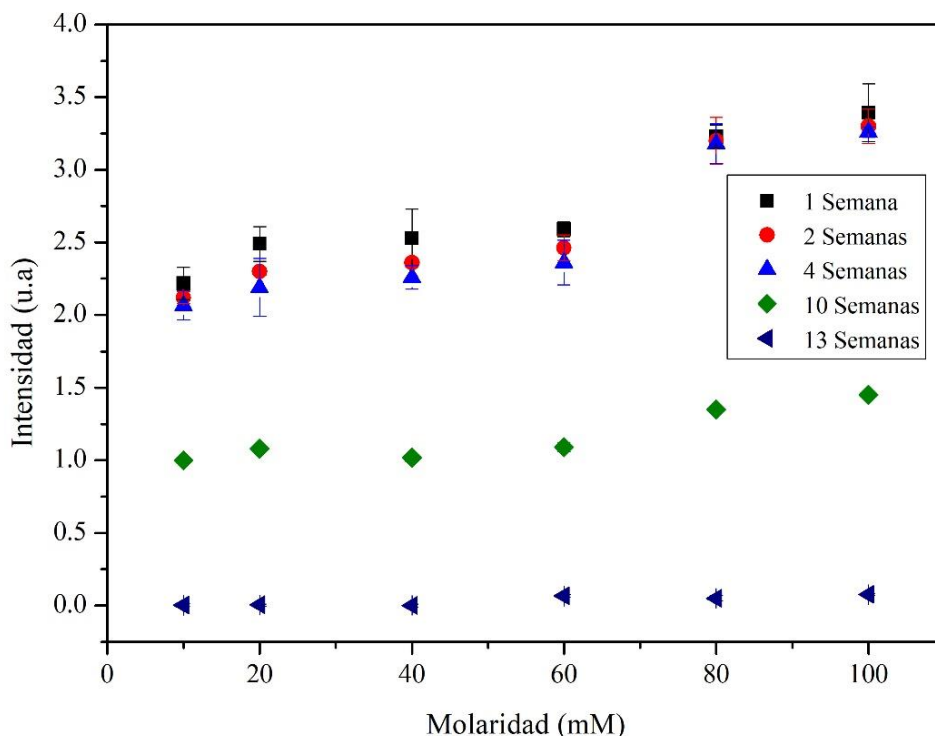
Fuente: Elaboración Propia.

El valor de la absorbancia máxima alcanzada se tomó para todas las muestras en 300 nm, y se evaluó el comportamiento en esta longitud de onda durante 13 semanas, con la finalidad de observar cuanto tiempo dura la estabilidad de la dispersión, como se observa en la figura 24.

El pico de 300nm se puede explicar, teniendo en cuenta que las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y fuerzas de Van der Waals, se presentan debido a la interacción de tensoactivo y MWCNTs, estas interacciones también se presentan entre nanotubos. El anillo de benceno del TX-100 conlleva a interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  [76], lo que causa un aumento en la unión entre el tensoactivo y la superficie de los MWCNTs lo que hace que se produzca una cubierta. Por otra parte, las fuerzas de Van der Waals se deben a las interacciones moleculares entre las cadenas de alquino del tensoactivo que forman una capa ensamblada en la superficie de carbono [77]. En la gráfica se observa un aumento en la absorbancia a medida que aumenta la molaridad del TX-100, el aumento se da por el acrecentamiento de la cantidad de anillos de benceno y cadenas de alquino, esto causa más interacciones (apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y fuerzas de Van der Waals), lo que a su vez permite una mayor resonancia del plasmon  $\pi$ .

Adicionalmente, en la gráfica se puede observar otra variación asociada a las semanas de almacenamiento de la solución, hecho que muestra una tendencia similar entre la semana 1 y 4, que se asocia a la estabilidad de la dispersión, este dato es congruente con los resultados obtenidos en Potencial Zeta, ya que se evidencia que después de la semana 4 la solución deja ser estable; entre la semana 10 y 13 hay una disminución de la intensidad de absorbancia hasta llegar a cero, lo que indica que los nanotubos se aglomeraron por las fuerzas de Van der Waals que predominan en la interacción entre los MWCNTs.

Figura 29 : Evolución de la absorbancia a 300nm de MWCNT/TX-100/Agua a diferentes moralidades, con energia constante de 390 J/g.



Fuente: Elaboración Propia.

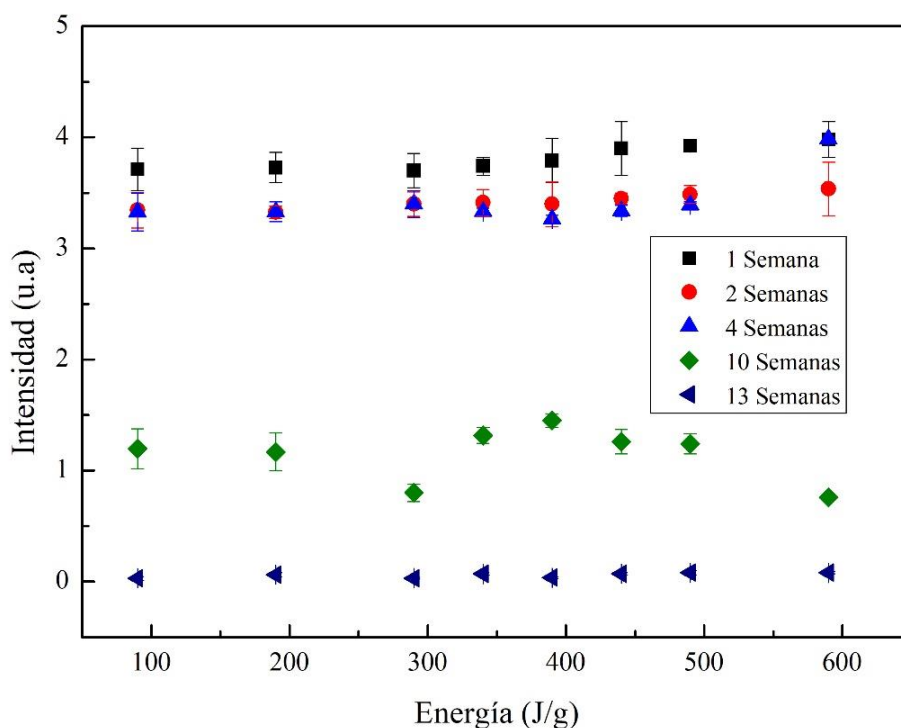
La figura 29, evidencia la evolución de la absorbancia a 300nm de MWCNTs/Tx-100/ H<sub>2</sub>O a diferentes energías de sonicación, con una molaridad constante de 10 mM (molaridad escogida por los análisis de Potencial Zeta y Raman). Se da un aumento en la intensidad de absorbancia a medida que aumenta la energía de sonication, ya que durante el proceso de sonicación, los aglomerados de MWNTCs se “deshilan” (hace referencia a sacar hilos del nanotubo de carbono de múltiples paredes) por un alto corte local y se convierten en el sitio para la adsorción del tensoactivo aportando mayores interacciones de Van der Waals y  $\pi - \pi$  [78], lo que ocasiona un aumento en la formación del plasmón  $\pi$ , lo que se ve reflejado en el incremento de la absorbancia para las semanas 1, 2 y 4.

A partir de la semana 4 se obtiene con Potencial Zeta que la solución cae en una zona de inestabilidad, dato que se verifica con el decaimiento en los valores de la absorbancia después de



esta semana; esto debido a que las fuerzas de Van der Waals entre nanotubos empiezan a tener una interacción mayor que las interacciones de la superficie del nanotubo con el dispersante: lo que con el paso del tiempo da lugar a una reaglomeración del compuesto.

Figura 30: Evolución de la absorbancia a 300nm de MWCNTs/Tx-100/Agua a diferentes energías de sonicación con una molaridad constante de 10 Mm..



Fuente: Elaboración Propia.

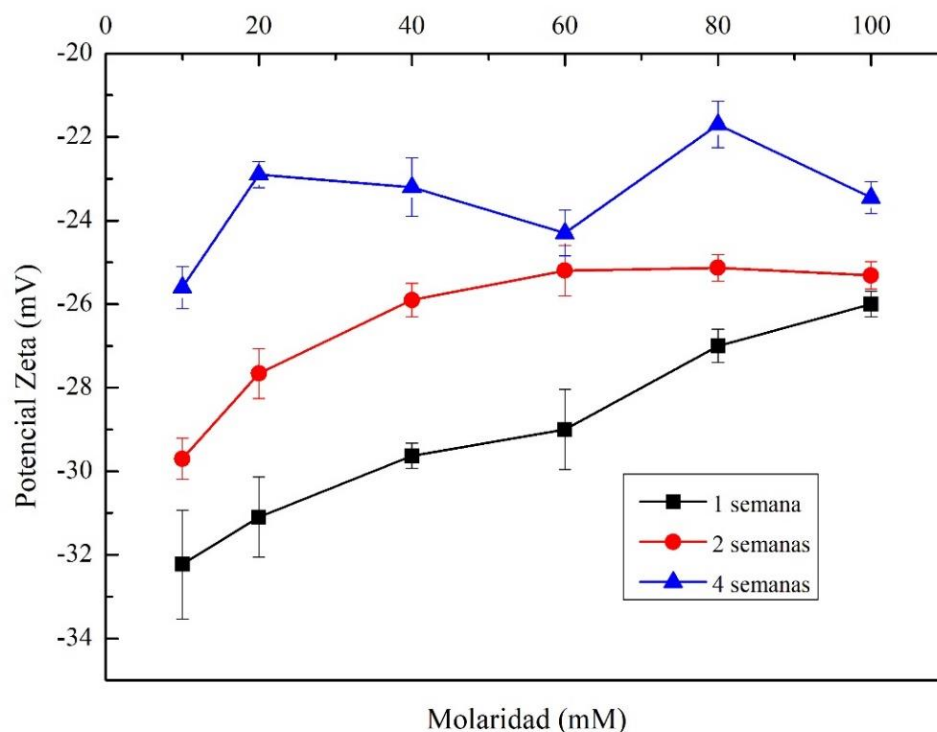
### 4.3 Potencial Zeta

En figura 31, se muestra el seguimiento durante 4 semanas a muestras de MWCNTs/Tx-100/ H<sub>2</sub>O en las que se ha variado la molaridad de tensioactivo de la solución (10 a 100 mM) con una energía estándar de 390 J/g, por medio de potencial zeta, con la finalidad de observar la tendencia a reaglomerarse por la afinidad eléctrica con el medio y el pH, teniendo en cuenta que todas las suspensiones de MWCNTs están cargadas negativamente, por la presencia de grupos hidroxilo, carboxilo y defectos estructurales (sp<sup>3</sup> -hibridación de los enlaces de carbono en los anillos de benceno) causados por la sonicación. La adsorción de tensioactivo puede influir en la

potencial zeta, lo que aumenta o disminuye la carga negativa, dependiendo de la carga superficial y contenido de oxígeno (ionización de grupos carboxílicos y fenólicos, etc.). Para este caso al utilizarse un tensoactivo no iónico (TX-100) no se aportan cargas negativas, por lo tanto, no afecta la repulsión o atracción electrostática de los nanotubos [76].

En la gráfica se evidencia una tendencia de disminución del valor absoluto de la potencial zeta de -32.23 a -26 mV, a medida que aumenta la molaridad de la solución, esto debido a que el aumento de la cantidad de moles disueltos en la solución, da lugar a formación de micelas de tensoactivo, por lo tanto, esto genera mitigación del daño estructural y aparición de carga electrostática en la superficie del nanotubo, causado por el proceso de sonicación. Al presentarse menor carga electrostática en la superficie de los nanotubos de carbono, las fuerzas de repulsión y atracción electrostática serán menores. Adicionalmente, se evidencia una disminución de la potencial zeta a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento de la dispersión MWCNTs en la solución, hasta alcanzar el potencial eléctrico inestable reportado en la literatura +25mV y -25mV, esta disminución se explica con el principio de mínima energía, el cual indica que, al aplicar energía a un sistema estable, este presentará cambios generando una inestabilidad, pero con el transcurso del tiempo vuelve a su estado inicial. En el caso de los MWCNTs se genera carga electrostática debido a la ruptura de enlaces energéticamente débiles al aplicar energía de sonicated, lo que genera inestabilidad en el sistema.

Figura 31: Potencial zeta de muestras de MWCNT/Tx-100/Agua variando la molaridad de la solución.

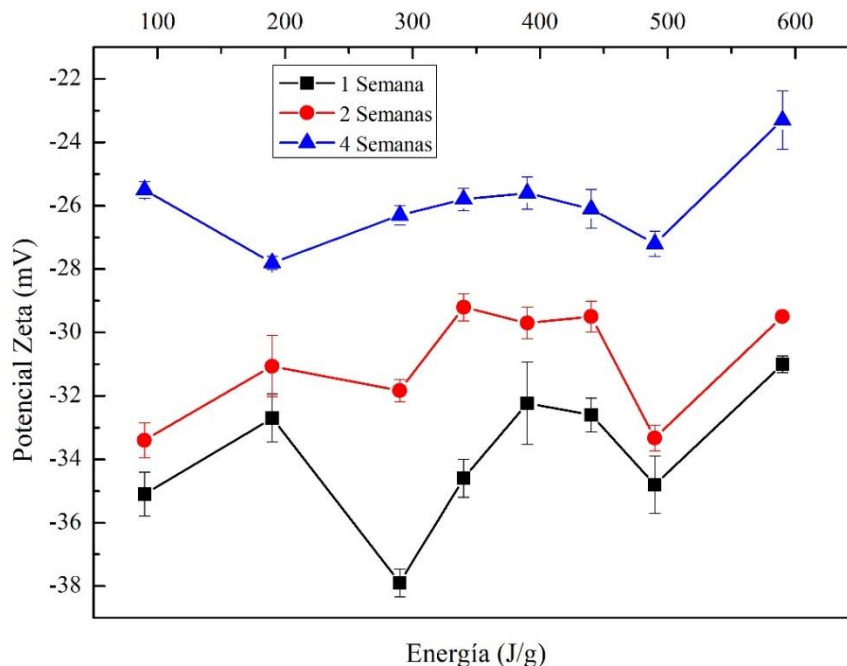


Fuente: Elaboración Propia

Por otra parte, en la figura 32 se muestra el comportamiento mediante potencial zeta, de las muestras de MWCNTs/Tx-100/Agua al variar la energía de dispersión, con una molaridad constante de 10 mM, durante 4 semanas de almacenamiento. En la cual se espera un aumento en la potencial zeta a medida que aumenta la energía de sonicación, ya que, el aumento de energía conduce a una mayor aparición de carga electrostática en la superficie del nanotubo [77]; sin embargo, para energía de 290 J/g y 490J/g se observan cambios en la tendencia; el cambio de 490 J/g es de esperarse ya que al haber fragmentación de los nanotubos se produce una mayor cantidad de extremos aportando cargas electrostáticas adicionales a las ocasionadas en la superficie de nanotubo, lo que da lugar a una mayor fuerza de repulsión. Otros aspectos que pudieron influir en

el comportamiento irregular, es la variación de la temperatura, parámetro que no se controló durante la investigación, la cual osciló entre 30°C-66°C y variación en el pH, parámetros que influyen en potencial zeta [79]. Adicionalmente, se observa un segundo efecto, que a medida que transcurre el tiempo de reposo de la dispersión en un medio no iónico (TX-100) el valor absoluto del potencial Z disminuye, por tanto, la estabilización de la dispersión de las partículas también, alcanzando un potencial eléctrico inestable reportado en la literatura +25mV y -25mV, este efecto relacionado por el principio de la mínima energía como se mencionó anteriormente.

Figura 32: Potencial zeta de muestras de MWCNTs/Tx-100/Agua variando la energía de dispersión.



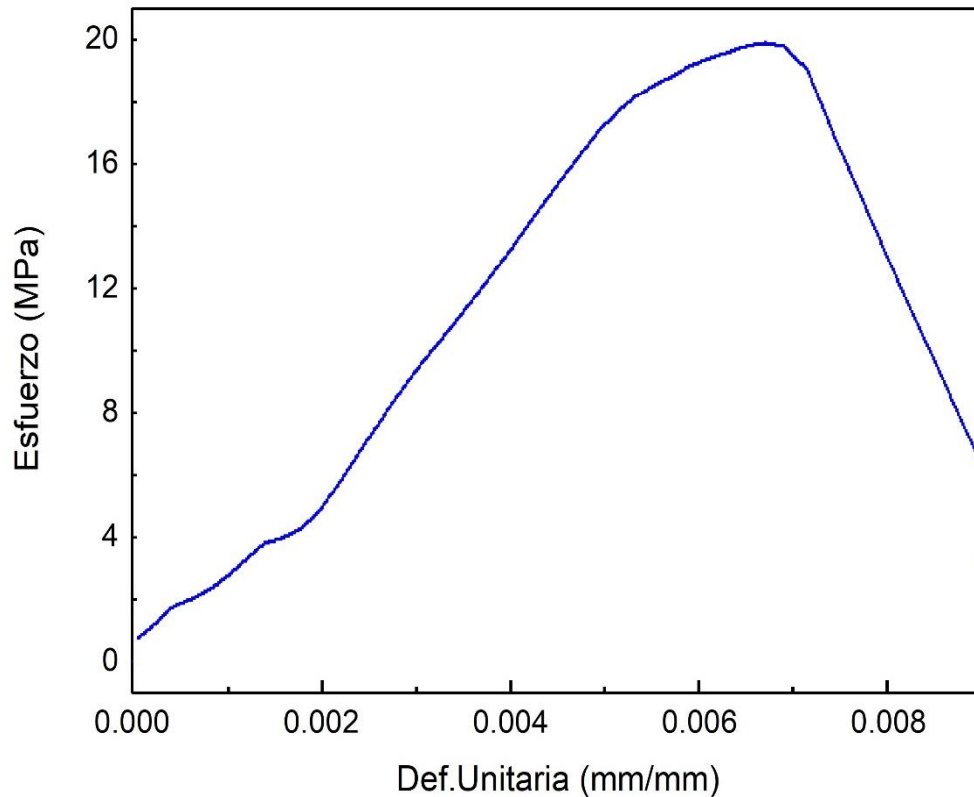
Fuente: Elaboración Propia.

#### 4.4 Pruebas mecánicas

En figura 33 se muestra un grafica de esfuerzo vs deformación unitaria, obtenida a partir de un ensayo cuasi- estático de compresión una probeta de cemento portland con una semana de curado, la probeta fue realizada con una solución dispersa a 190J/g. En la gráfica se identifican 3

zonas, en la primera sección de la gráfica se observa un comportamiento lineal perteneciente a la deformación elástica, posteriormente se observa una la sección de deformación plástica y finalmente el punto de ruptura.

Figura 33: Resultado de ensayos de compresión en probeta de cemento portland en solución 190J/g de dispersión y con una semana de curado.



Fuente: Elaboración Propia.

A partir de las secciones identificadas en la gráfica 33, se obtuvieron los resultados de la tabla 10, el módulo de elasticidad se obtuvo a partir de la deformación elástica y el esfuerzo máximo fue obtenido a partir del punto de ruptura, estas propiedades fueron calculados en probetas preparadas con una solución MWCNTs/H<sub>2</sub>O + TX-100 de una semana de reposo, con energías variables de sonicado de 190 J/g, 390 J/g y 490 J/g; durante el proceso de curado (7, 14 y 28 días).

En la tabla se observan dos aumentos en las propiedades, uno asociado al aumento del tiempo de curado y el aumento por la energía de sonicado, lo que puede ser evidenciado en la figura 28 y 29.

Tabla 10: Resumen de los resultados obtenidos a partir de ensayos cuasi-estáticos de compresión, en probetas de cemento portland realizados con una solución de MWCNTs en una semana de reposo.

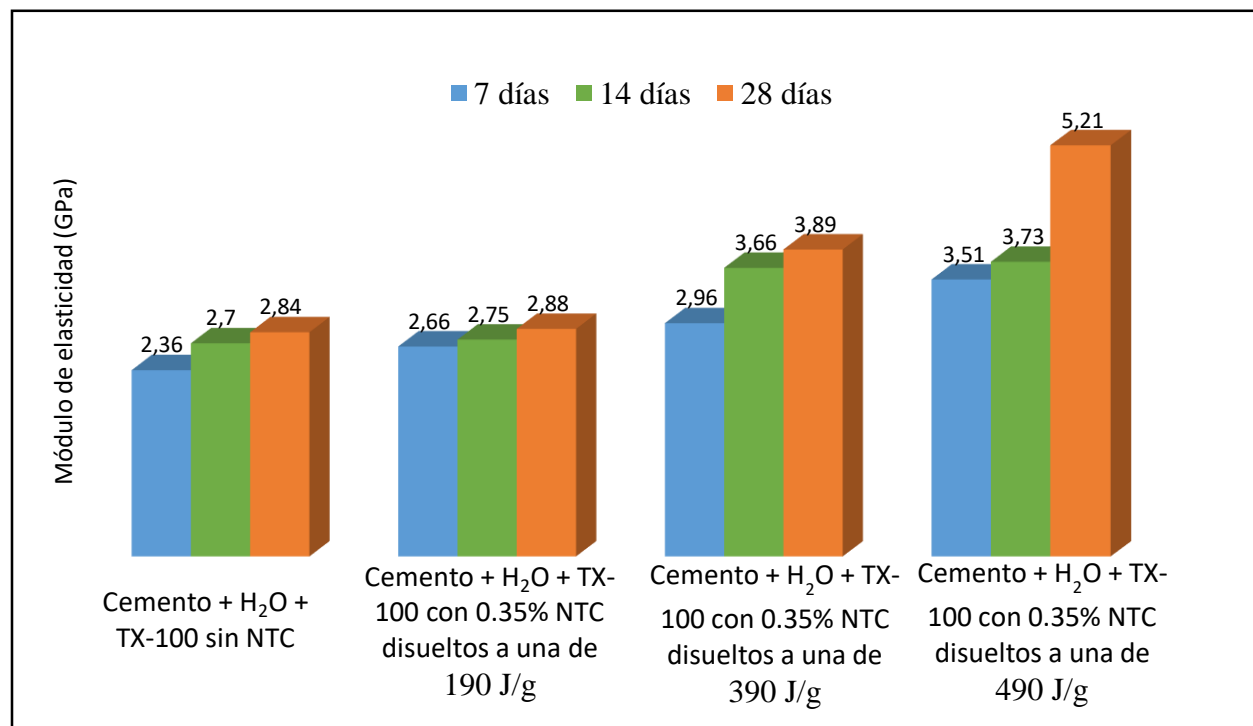
RESISTENCIA A COMPRESIÓN						
TIEMPO DE CURADO	7 DÍAS		14 DÍAS		28 DÍAS	
Identificación de las probetas	Módulo de elasticidad GPa	Esfuerzo máximo MPa	Módulo de elasticidad GPa	Esfuerzo máximo MPa	Módulo de elasticidad GPa	Esfuerzo máximo MPa
Cemento + H <sub>2</sub> O + TX-100	2.36 ± 0.46	15.44 ± 0.79	2.70 ± 0.85	16.54 ± 0.68	2.84 ± 0.97	19.54 ± 0.59
Cemento + H <sub>2</sub> O + TX-100 con 0.35% NTC disueltos a una de 190 J/g	2.66 ± 0.11	20.49 ± 0.21	2.75 ± 0.13	21.84 ± 0.62	2.88 ± 0.04	32.47 ± 0.45
Cemento + H <sub>2</sub> O + TX-100 con 0.35% NTC disueltos a una de 390 J/g	2.96 ± 0.10	22.29 ± 0.17	3.66 ± 0.27	27.10 ± 0.33	3.89 ± 0.45	33.18 ± 0.76
Cemento + H <sub>2</sub> O + TX-100 con 0.35% NTC disueltos a una de 490 J/g	3.51 ± 0.25	24.59 ± 0.24	3.73 ± 0.12	28.58 ± 0.37	5.21 ± 0.11	37.85 ± 0.99

Fuente: Elaboración Propia.

En la figura 34, se observa la comparación de efectos en el módulo de elasticidad de los MWCNTs dispersados a diferentes energías, durante el tiempo de curado, con una semana de

preparación, donde se evidencia que la adición de MWCNTs genera un aumento en el módulo de elasticidad de la siguiente manera, 1.51% al 12.71%, 25.21% al 36.94% y 48.69% al 83.42% para energía de 190J/g, 390 J/g y 490 J/g respectivamente, con respecto a las probetas sin adición.

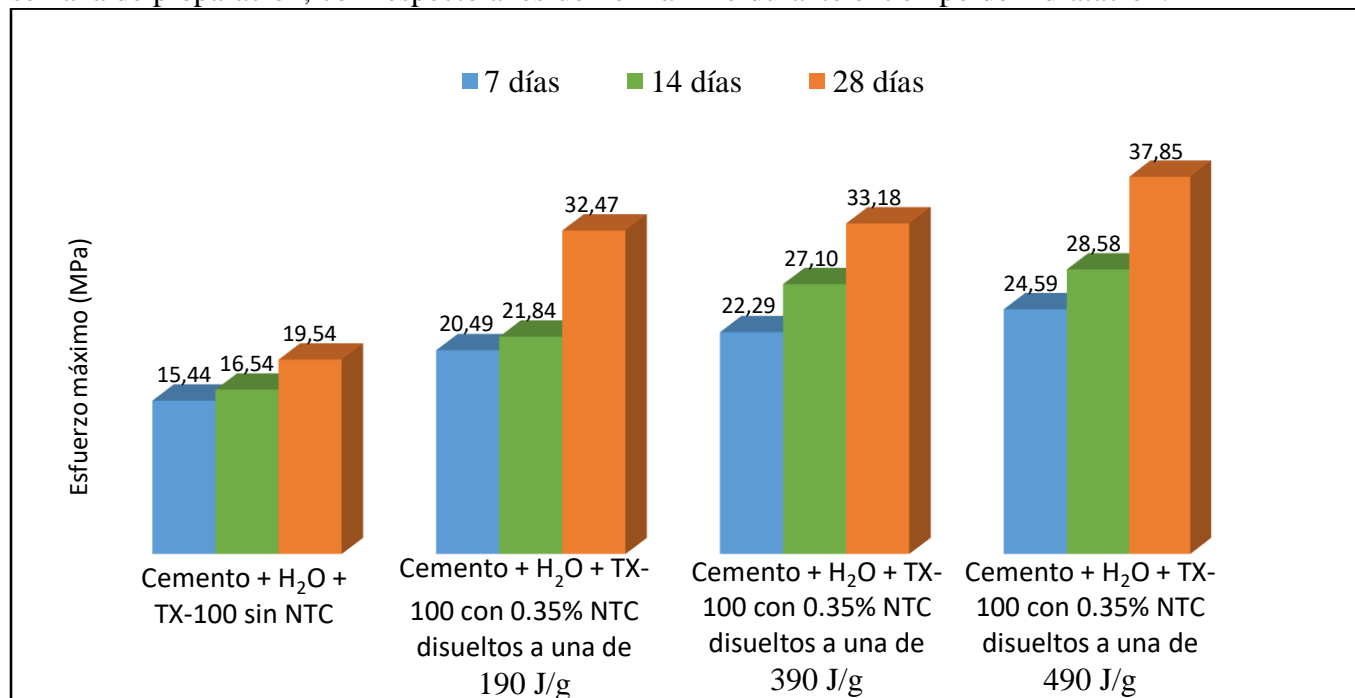
Figura 34: Comparación de efectos de los NWCNTs dispersos a diferentes energías y con 1 semana de preparación, con respecto al módulo de elasticidad durante el tiempo de hidratación.



Fuente: Elaboración Propia.

A continuación, en la figura 35 se observan los efectos en el esfuerzo máximo de los MWCNTs dispersados a diferentes energías, durante el tiempo de curado, con una semana de preparación, donde se nota una tasa de crecimiento regulada del esfuerzo máximo a medida que varía la energía, por ello presenta porcentajes de 32.71% al 66.17%, 44.37% al 69.80% y 59.26% al 93.71% para energías de sonicado de 190 J/g, 390 J/g y 490 J/g respectivamente, en comparación con las probetas sin adición.

Figura 35: Comparación de efectos de los MWCNTs dispersos a diferentes energías y con 1 semana de preparación, con respecto al esfuerzo máximo durante el tiempo de hidratación.



Fuente: Elaboración Propia.

Los resultados de módulo de elasticidad y esfuerzo máximo de las probetas, calculados a partir de los ensayos cuasi-estáticos de compresión, en probetas preparadas con una solución MWCNTs/H<sub>2</sub>O + TX-100 de cuatro semanas de reposo, dispersadas con energías de 190 J/g, 390 J/g y 490 J/g, durante el proceso de curado respectivo, se registran en la tabla 11. Estos datos muestran una preferencia creciente a medida que aumenta la energía de dispersión y los días de curado.

Tabla 11: Resumen de resultados obtenidos a partir de ensayos cuasi-estáticos de compresión, en probetas de cemento portland realizados con una solución de MWCNTs con 4 semanas de reposo.

RESISTENCIA A COMPRESIÓN						
TIEMPO DE CURADO	7 DÍAS		14 DÍAS		28 DÍAS	
Identificación de las probetas	Módulo de elasticidad GPa	Esfuerzo máximo MPa	Módulo de elasticidad GPa	Esfuerzo máximo MPa	Módulo de elasticidad GPa	Esfuerzo máximo MPa

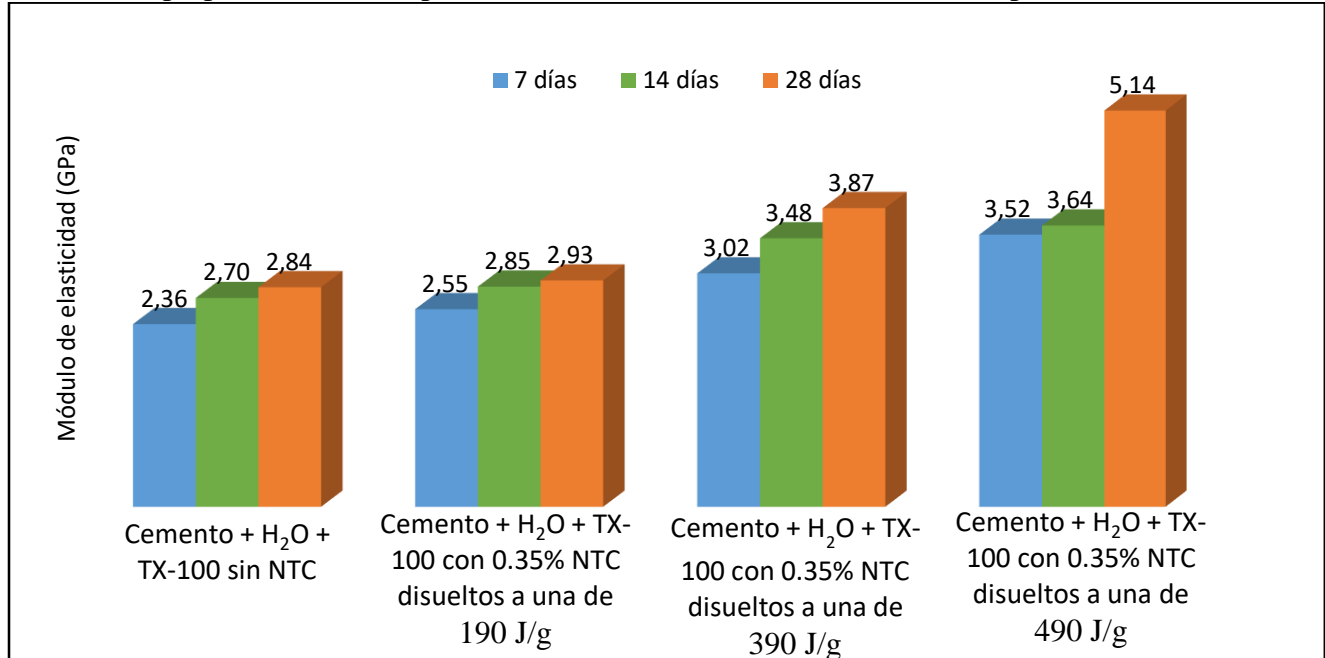


Cemento + H <sub>2</sub> O + TX- 100	2.36 ± 0.46	15.44 ± 0.79	2.70 ± 0.85	16.54 ± 0.68	2.84 ± 0.97	19.54 ± 0.59
Cemento + H <sub>2</sub> O + TX- 100 con 0.35% NTC disueltos a una de 190 J/g	2.55 ± 0.26	21.00 ± 0.25	2.85 ± 0.19	22.77 ± 0.56	2.93 ± 0.02	24.12 ± 0.60
Cemento + H <sub>2</sub> O + TX- 100 con 0.35% NTC disueltos a una de 390 J/g	3.02 ± 0.32	22.28 ± 0.57	3.48 ± 0.29	24.82 ± 0.25	3.87 ± 0.13	28.46 ± 0,37
Cemento + H <sub>2</sub> O + TX- 100 con 0.35% NTC disueltos a una de 490 J/g	3.52 ± 0.07	24.84 ± 0.96	3.64 ± 0.28	28.21 ± 0.72	5.14 ± 0.31	39.53 ± 0.64

Fuente: Elaboración Propia.

La figura 36, muestra los efectos que ocurren en el módulo de elasticidad a partir de la adicción de MWCNTs en las probetas, a diferentes energías de dispersión (190J/g, 390 J/g y 490 J/g) y un tiempo de reposo de la solución de cuatros semanas. La relación de aumento del módulo de elasticidad con respecto a la energía se da con los siguientes porcentajes: 3.17% al 8.05%, 27.97% al 36.27% y 49.15% al 80.99% para energía de 190J/g, 390 J/g y 490 J/g respectivamente, con respecto a las probetas sin adición.

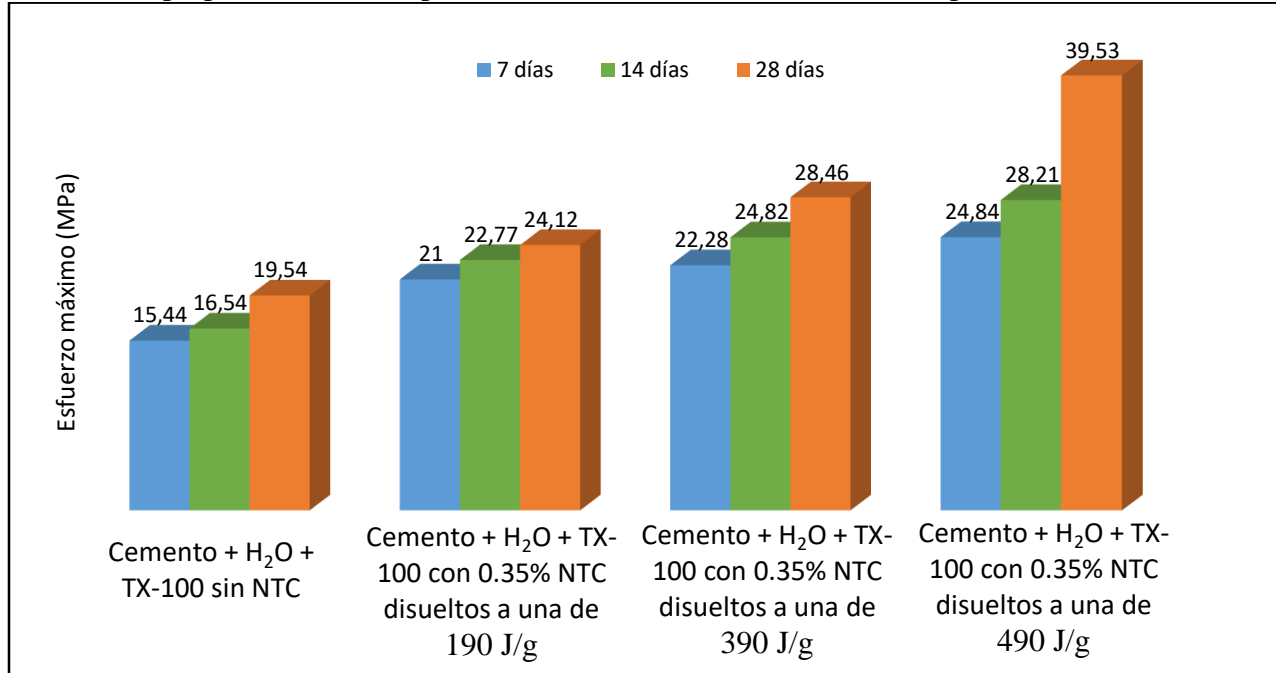
Figura 36: Comparación de efectos de los MWCNTs dispersos a diferentes energías y con 4 semanas de preparación, con respecto al módulo de elasticidad durante el tiempo de hidratación.



Fuente: Elaboración Propia.

A partir de la tabla 8 se obtiene la figura 37, donde se evidencia un aumento de los efectos de los MWCNTs dispersados a diferentes energías en una solución de TX-100+ H<sub>2</sub>O, almacenada durante cuatro semanas, en el esfuerzo máximo. El aumento porcentual del esfuerzo máximo en comparación con las probetas sin adición y con MWCNTs, está dado por: 23.44% al 36.01%, 44.30% al 45.65% y 60.88% al 102.30% para energía de 190J/g, 390 J/g y 490 J/g respectivamente, con respecto a las probetas sin adición.

Figura 37: Comparación de efectos de los MWCNTs dispersos a diferentes energías y con 4 semanas de preparación, con respecto al esfuerzo máximo durante el tiempo de hidratación.



Fuente: Elaboración Propia.

En todos los ensayos mencionados anteriormente, el valor de las propiedades mecánicas (módulo de elasticidad y esfuerzo máximo) incrementa proporcionalmente a la energía y el tiempo de curado, con una tendencia de forma polinómica de grado 2, lo que congruente con las siguientes hipótesis:

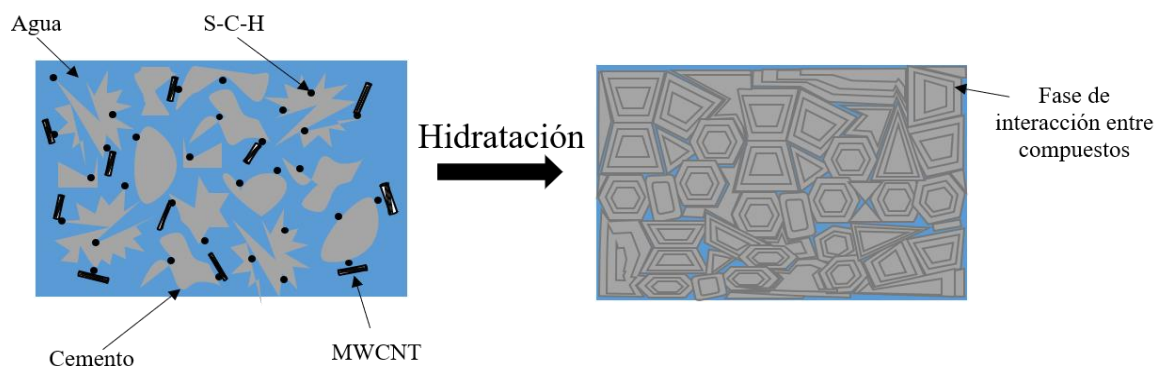
1. Para energías mayores se disminuye o estabiliza el aumento en las propiedades mecánicas; estos datos se corroboran con los resultados obtenidos en el análisis Raman, ya que, en este rango de energías ( $\leq 440$  J/g) los nanotubos se ven afectados en su estructura (ruptura de enlaces sigma) [1].

Una característica importante de los materiales compuestos para la mejora de sus propiedades mecánicas, es la interacción entre la fase de la matriz (cemento) y la fase del refuerzo (MWCNT). En el caso de los nanotubos se da una buena interacción debido a que, cuando están deshilados se tienen radicales disponibles para establecer enlaces fuertes dentro del compuesto.

A parte de esto, el incremento de las propiedades mecánicas se debe a la baja presencia de formación de micelas, por lo tanto, hay carencia de enlaces secundarios y/o fuerzas de Van der Waals, como se observó mediante UV-vis, lo que evita que se den enlaces energéticamente débiles. Este efecto también se justifica con el hecho de que, al aplicar mayor energía a una solución, se forma mayor cantidad de residuos carboxílicos y la transformación de enlaces  $sp^2$  en átomos de carbono hibridados  $sp^3$ , referente a la caracterización Raman [80], que estarán disponibles para interaccionar dentro del matriz cementante con la fase S-C-H, con ello se genera un efecto puente, observado mediante las imágenes SEM, mejorando la distribución de carga y el aumento de la energía entre enlaces [81]. Adicionalmente, el comportamiento del valor de esfuerzo máximo puede tener cierta variabilidad debido a la aparición de poros y defectos durante la síntesis de los materiales, y errores sistemáticos en el proceso de caracterización mecánica.

2. Durante el proceso de curado se da una hidratación, en la que se acelera con la adición de MWCNTs, debido a que éstos cumplen el papel de centros de cristalización de los hidratos de cemento y rellenan los huecos entre los granos de cemento, de lo que resulta la inmovilización del agua libre. Estos nanocompuestos permiten que se genere una fase S-C-H más compacta, y que la formación de esta fase, además de darse en la superficie de grano (observado mediante las micrografías SEM), se da también en el espacio poroso, lo que causa una hidratación temprana de las probetas, lo que favorece notablemente las propiedades mecánicas durante el tiempo de curado, mostrando así que, entre mayor sea el tiempo de curado habrá mayor hidratación y por lo tanto mejores propiedades mecánicas, debido a que la fase interacción entre los compuestos se hace fuerte, como se muestra en la figura 38 [16][82][83].

Figura 38: Proceso de hidratación de las probetas con adición de MWCNTs



Fuente: Elaboración Propia.

#### 4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

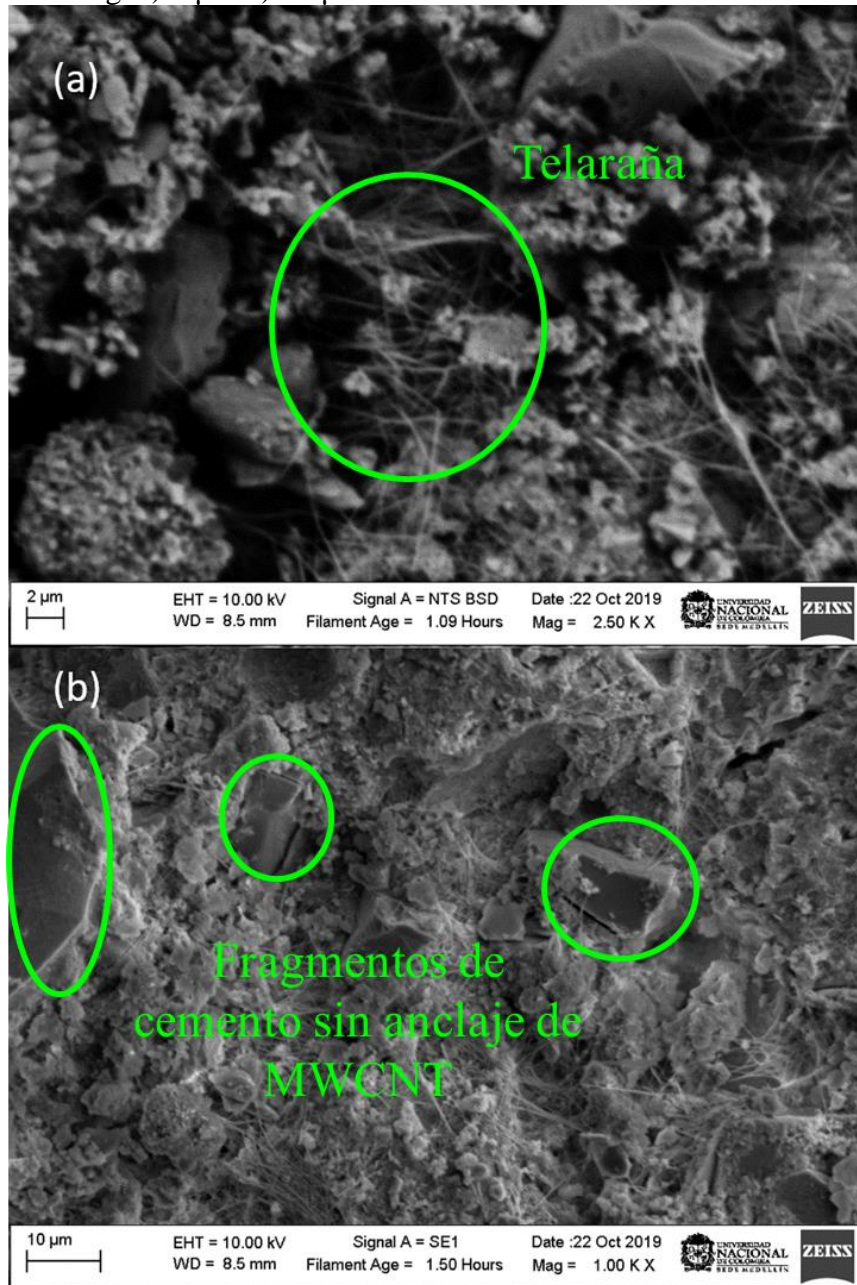
Se tomaron imágenes con un microscopio electrónico de barrido, a diferentes aumentos (2  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ ), de las probetas preparadas a partir de una solución de MWNCTs dispersos en TX-100+H<sub>2</sub>O, con una molaridad constante de tensioactivo y energía variable de 190 J/g, 390 J/g y 490J/g.

Se observó la superficie de fractura de las muestras (190 J/g, 390 J/g y 490 J/g) bajo MEB, presentadas en las figuras 33, 34 y 35, en las cuales se evidencia 3 formas de disposición de los MWCNTs; el primero es la aglomeración MWCNTs alrededor de los poros hidratados. Otro resultado que se observa en las micrografías es el efecto puente, que se da entre un MWCNTs, anclado a dos fragmentos de cemento en sus extremos; y la última que se da, son los MWCNTs dispersos alrededor de los poros de las muestras.

En la figura 39, que es tomada a una probeta prepara con una solución dispersada a 190 J/g, se observa una baja presencia de MWCNTs, fragmentos de cemento sin anclaje y una zona de agrupamiento de MWCNTs que se asemeja a una telaraña. Correlacionando estos resultados con los obtenidos en las propiedades mecánicas y en los análisis físico químicos, se puede deducir que los MWCNTs no tuvieron una buena dispersión en la solución de TX-100 + H<sub>2</sub>O, y al momento de emplearlo como refuerzo en las matrices cementante, éste influyó en el rendimiento mecánico

y microestructura de las pastas cementantes, debido a que no se presentó una contribución de una reducción de porosidad y un aumento de la rigidez [84].

Figura 39: Micrografías MEB de probetas de cemento portland con adición de solución dispersa a 190 J/g. a) 2  $\mu\text{m}$  b) 10  $\mu\text{m}$ .



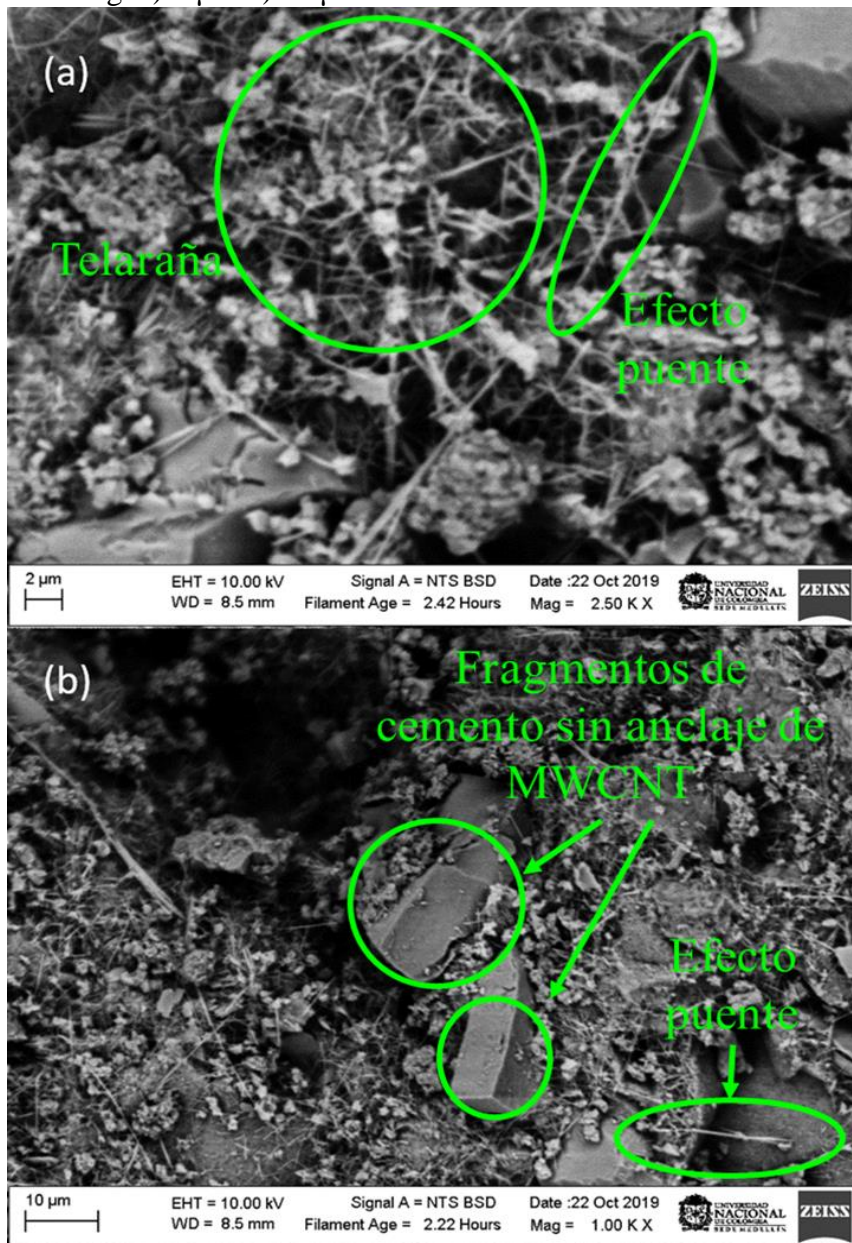
Fuente: Elaboración Propia.

Por otra parte, en la figura 40 se observa una mayor cantidad de MWCNTs, fragmentos de cemento sin anclaje en una mejor proporción que en la de la figura 33, zonas densas de MWCNTs



que se asemejan a una telaraña, MWCNTs dispersos y el efecto puente. Teniendo como hipótesis que es esto, se debe a gran cantidad de MWCNTs con una longitud suficiente para unir poros capilares y actuar como puenteo de grietas como resultado de los enlaces covalentes de MWCNTs, que inhiben la propagación de grietas lo que genera una mejor capacidad de carga, ductilidad y energía de fractura de las pastas [85].

Figura 40: Micrografías MEB de probetas de cemento portland con adición de solución dispersa a 390 J/g. a) 2  $\mu$ m b) 10  $\mu$ m

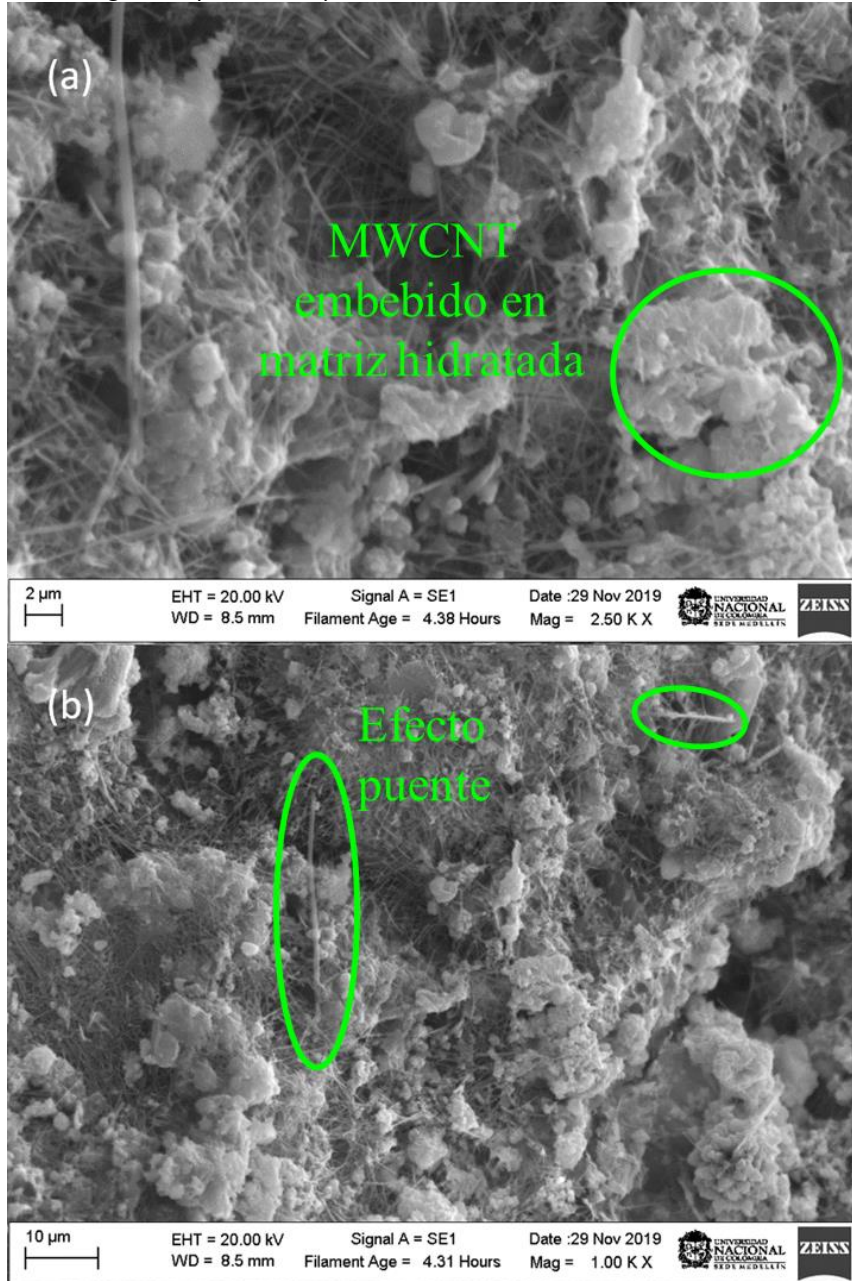


Fuente: Elaboración Propia

En la figura 41 (490 J/g) se nota la presencia de fragmentos más cortos de MWCNTs y menos aglomerados, efecto puente y MWCNTs embebidos en matriz hidratada; además de que no se observan cortes de gran área superficial de cemento; esto se puede atribuir a que a mayor energía los nanotubos se dispersan mucho más y se fraccionan, haciendo que se mezclen de manera más homogénea en la probeta de cemento, contrario a lo que se observa en la figura 33, donde se ven claramente puntos densos de MWCNTs que se asemejan a una telaraña y se ven fracturas más grandes de cemento. A pesar de esto, la energía de 490 J/g no es la adecuada, debido a que influye en la nanoestructura de MWCNTs, lo que contribuye en el relleno de poro, pero al momento de aportar a la disminución de propagación de grietas por su longitud afecta el rendimiento mecánico. Adicionalmente, estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante técnicas físico-químicas, en los que se demuestra que a la energía de 490 J/g, se da ruptura de enlaces  $\pi$  y  $\sigma$  de la estructura de los MWCNTs.



Figura 41: Micrografías MEB de probetas de cemento portland con adición de solución dispersa a 490 J/g. a) 2  $\mu\text{m}$  b) 10  $\mu\text{m}$



Fuente: Elaboración Propia.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES

Por medio de las técnicas de caracterización físico – químicas (Raman, UV – Vis, Potencial Zeta) se determinó que para que las energías de sonicado entre 90 J/g y 290 J/g no se presentan alteraciones significativas en las interacciones de los MWCNTs y la solución de TX – 100 + H<sub>2</sub>O, lo que implica mayor control de variables como la temperatura y el pH, manteniendo el estado de aglomeración de los MWCNTs. Un rango de energías óptimas se obtuvo entre 390 J/g y 440 J/g garantizando una buena estabilidad en el tiempo, un balance entre el grado de dispersión deseado y el daño inducido. Para estas energías se da un estado de descompresión de los MWCNTs, asociado al aumento de cargas electrostáticas, y por ende el aumento de las interacciones  $\pi$ -  $\pi$  y de Van der Waals entre los MWCNTs y TX – 100 + H<sub>2</sub>O. Finalmente, para las energías superiores a 440 J/g se tuvo una mayor dispersión de la solución y fluctuaciones más abruptas de temperatura y pH; adicional a esto, por medio de la caracterización Raman se observó daños en la estructura y fragmentación de los MWCNTs.

Mediante la evaluación de la concentración del surfactante (10 mM, 20 mM, 40 mM, 60 mM, 80 mM y 100 mM) se apreció que este es importante, ya que actúa como exfoliante en los aglomerados de los MWCNTs, permitiendo obtener un mayor grado de dispersión; además de esto funciona como retardante, oponiéndose al carácter reversible de la dispersión en el tiempo. A partir de lo anterior se determinó que la concentración adecuada del surfactante es de 10mM, con la que se mantuvo la estabilidad de la dispersión durante 4 semanas. Esto se puede corroborar observando que la relación IG/ID (IG: Intensidad asociada a la banda G que corresponde a las vibraciones estructurales del grafito, ID: Intensidad asociada a la banda D que corresponde al desorden debido a la presencia de vacantes) que es inversamente proporcional a la dispersión de los MWCNTs, ya

que a medida que se aumenta la molaridad de la solución esta relación se hace mayor, lo que indica una dispersión menor, lo que permite concluir que para que se dé una mayor dispersión se necesitan molaridades bajas.

A partir de los ensayos cuasi – estáticos de compresión (esfuerzo máximo y módulo de elasticidad) se observó que la adición de nanotubos de carbono de múltiples paredes tuvo un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas de las probetas de cemento Portland preparadas con soluciones de 1 y 4 semanas de reposo después del proceso de dispersión, durante todo el tiempo de hidratación, esto debido a la energía de la fase S-C-H, con la que genera un efecto puente, debido a la interacción MWCNTs y la matriz de cemento, además de la contribución de los MWCNTs a la reducción de porosidad y un aumento de la rigidez de las probetas.

## **CAPÍTULO VI**

### **PERSPECTIVAS Y FUTUROS TRABAJOS**

Si bien el estudio realizado, permitió establecer algunas características de los nanotubos en la aplicación en el cemento portland, las conclusiones, así como el proceso investigativo, permite inferir una algunas perspectivas multidimensionales, en cuanto a otros estudios por hacer se refiere, entre ellos:

- Estudio de las propiedades mecánicas de las probetas de cemento portland con adición de nanotubos de carbono mediante ensayos de flexión.

- Evaluación de las propiedades mecánicas de las probetas de cemento portland con adición de nanotubos de carbono de paredes múltiples dispersos a energías superiores de 440 J/g, mediante ensayos cuasi-estáticos de compresión y flexión.

- Estudio mediante técnicas físico-químicas del comportamiento de una solución de MWNTC+H<sub>2</sub>O+TX-100 redispersada para su aplicación en refuerzos.

- Análisis de los efectos de diferentes surfactantes en el comportamiento físico de la dispersión y su aplicación en probetas de cemento.

- Estudio de la corrosión de acero embebido de cemento Portland con adición de nanotubos de carbono de paredes múltiples, esto debido a que permitiría dar solución a un problema actual que se presenta en el ámbito de la construcción.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mendoza, O. (2013). “Efecto híbrido de los Nanotubos de Carbono y la Nanosílice sobre las propiedades mineralógicas y mecánicas de morteros de Cemento Pórtland, (Tesis de maestría)” Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- [2] Sharma, S. y Kothiyal, N. C. (2016). “Facile growth of carbon nanotubes coated with carbon nanoparticles: A potential low-cost hybrid nanoadditive for improved mechanical, electrical, microstructural and crystalline properties of cement mortar matrix,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 123, pp. 829–846.
- [3] Bartos, P. (2004). *Nanotechnology in construction*. Royal Society of Chemistry.
- [4] Achenbach, H. y Wittmann, G. (2010). “A molecular dynamics and microporomechanics study on the mechanical properties of major constituents of hydrated cement,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 41, no. 37, pp. 543–549.
- [5] Sanchez, F. y Sobolev, K. (2010). “Nanotechnology in concrete – A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 2060–2071.
- [6] Gómez Zamorano, L. Y. y Castillo Linton, C. E. (2016). “Modificación de las propiedades de matrices cementantes mediante la adición de partículas de nanosílice,” *Alconpat*, vol. 6, no. 2007–6835, pp. 101–115.
- [7] Morsy, M. S.; Alsayed, S. H. y Aqel, M. (2011). “Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 145–149.

- [8] Lothenbach, B.; Scrivener, K. y Hooton, R. D. (2011). "Supplementary cementitious materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256.
- [9] Bortz, D. R.; Merino, C. y Martin Gullon, I. (2011). "Carbon nanofibers enhance the fracture toughness and fatigue performance of a structural epoxy system," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 1, pp. 31–38.
- [10] Xie, N. (2016). *Mechanical and Environmental Resistance of Nanoparticle-Reinforced Pavement Materials, Innovative Developments of Advanced Multifunctional Nanocomposites in Civil and Structural Engineering*, pp. 217–246.
- [11] Senff L. et al. (2015). "The influence of TiO<sub>2</sub>nanoparticles and poliacrilonitrile fibers on the rheological behavior and hardened properties of mortars," *Constr. Build. Mater.*, vol. 75, pp. 315–330.
- [12] Ashraf, M. A.; Peng, W. Zare, Y. y Rhee, K. Y. (2018). "Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13.
- [13] Chen, J.; Yu, Y.; Chen, J.; Li, H. Ji, J. y Liu, D. (2015). "Chemical modification of palygorskite with maleic anhydride modified polypropylene: Mechanical properties, morphology, and crystal structure of palygorskite/polypropylene nanocomposites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 115, pp. 230–237.
- [14] Shi, Y.; Ren, L.; Li, D.; Gao, H. y Yang, B. (2013). "Optimization Conditions for Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersion," *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, vol. 03, no. 01, pp. 6–12.

- [15] Duan, W. H.; Wang, Q. y Collins, F. (2011). "Dispersion of carbon nanotubes with SDS surfactants: A study from a binding energy perspective," *Chem. Sci.*, vol. 2, no. 7, pp. 1407–1413.
- [16] Naqi, A.; Abbas, N.; Zahra, N.; Hussain, A. y Shabbir, S. Q. (2019). "Effect of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on the strength development of cementitious materials," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 1203–1211.
- [17] Esfarjani, K.; Farajian, A. A. y Hashi, Y. (2000). "Electronic , transport and mechanical properties of carbon nanotubes," *Clusters and Nanomaterials.*, pp. 297–320.
- [18] Richardson, I. G. (2008). "The calcium silicate hydrates," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 137–158.
- [19] Aristizabal, A. Katzensteiner, A. Bachmaier, F. Mücklich, and S. Suárez. (2018). "On the reinforcement homogenization in CNT/metal matrix composites during severe plastic deformation," *Mater. Charact.*, vol. 136, no. November 2017, pp. 375–381.
- [20] Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, and A. Rousset. (200) "Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites," *Ceram. Int.*, vol. 26, no. 6, pp. 677–683.
- [21] Peigney, E. Flahaut, C. Laurent, F. Chastel, and A. Rousset. (2002). "Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 352, no. 1–2, pp. 20–25.
- [22] Ariza and J. Casas. (2013). "Estado del Arte Uso de Nanotubos de Carbono para la Mejora de las Propiedades en los Concretos (Tesis de pregrado)," Universidad Católica de Colombia. Bogotá.

- [23] Wang, Y. Han, and S. Liu (2013). "Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 46, pp. 8–12.
- [24] Li, P. Ming, and X. Zhao. (2005). "Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes," *Carbon.*, vol. 43, pp. 1239–1245.
- [25] Abu Al-Rub, A. I. Ashour, and B. M. Tyson. (2012). "On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, pp. 647–655.
- [26] Nadiv, G. Vasilyev, M. Shtein, A. Peled, E. Zussman, and O. Regev (2016). "The multiple roles of a dispersant in nanocomposite systems," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 133, pp. 192–199.
- [27] Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa, and S. P. Shah (2010). "Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 7, pp. 1052–1059.
- [28] Shan, J. . Kim, N. Tregger, and Z. Metaxa. (2010) "Proceedings of the Indian Concrete Institute Asian Conference on Ecstasy in Concrete," in *Proceedings of the Indian Concrete Institute Asian Conference on Ecstasy in Concrete*, pp. 1–8.
- [29] Rodriguez, J. H. Quintero, Y. P. Arias, O. A. Mendoza-Reales, J. C. Ochoa-Botero, and R. D. Toledo-Filho (2017). "Influence of MWCNT / surfactant dispersions on the mechanical properties of Portland cement pastes Influence of MWCNT / surfactant dispersions mechanical properties of Portland cement pastes on the," *J. Phys. Conf. Ser. Pap.*, 2017.



- [30] Mendoza et al. (2018). "Influence of MWCNT/surfactant dispersions on the rheology of Portland cement pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 107, no. February, pp. 101–109.
- [31] Hodne and A. Saasen. (2003). "Rheological Properties of the Silica phases in Clinker slurries," *Annu. Trans. Nord. Rheol. Soc.*, vol. 11, no. 4068.
- [32] Mendoza and R. Toledo. (2016). "Carbon Nanomaterials," in *Nanoparticles, Nanocapsules, Nanofibers, Nanoporous Structures, and Nanocomposites*, 1st ed., vol. II, K. (New Y. P. Sattler, Ed. p. 573.
- [33] Zhang, S. Shang, F. Yin, A. Aishah, A. Salmiah, and T. L. Ooi. (2001). "Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 7, pp. 1009–1015.
- [34] Zhang and P. Somasundaran. (2016). "Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 123–126, no. SPEC. ISS., pp. 213–229.
- [35] Bermudez Canchila. (2017). "Evaluación de la factibilidad de la síntesis de nanotubos de carbono a partir de los productos de la gasificación de un carbón de bajo rango (Tesis de maestría)," Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- [36] Quispe, F. A. (2005). "Estructura y síntesis de nanotubos de carbono, (Tesis de pregrado)" Universidad Mayor San Marcos, Lima, Perú, pp. 46.
- [37] Ocampo Ruiz, E. (2010). "Nanotecnología aplicada a la Arquitectura La investigación arquitectónica de nuevos materiales y sistemas constructivos como detonante en la creación de nuevos nichos laborales para el arquitecto," *Nov. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 179–19.

- [38] BIRÓ and P. LAMBIN. (2006). “SCANNING TUNNELING MICROSCOPY AND SPECTROSCOPY OF CARBON NANOTUBES,” Carbon Nanotub., pp. 19–42.
- [39] Maubert, L. Soto, A. M. León. (2009). “Nanotubos de carbono: La era de la nanotecnología,” Razón y palabra, vol. 44, no. 9, pp. 2838–2844.
- [40] González Velázquez. (2015). “Nanomateriales de Carbono, Síntesis, Funcionalización y Aplicaciones, (Tesis doctoral)” Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, p. 352.
- [41] Novoa and P. E. Rivero. (2011). “Nanotubo de carbono-chitosan en células,” Rev. Unid. Ind. Santander. Salud, vol.43, n.1, pp. 21–26.
- [42] Castaños, E. (2019). “Nanotubos de carbono – Lidia con la Química,” 2016. [Online]. Available: <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/tag/nanotubos-de-carbono/>. [Accessed: 19-Dec.
- [43] Ordoñez Casanova, E. G. (2013). “Estudio experimental y teórico de nanotubos de carbono de pocas paredes, (Tesis doctoral)” Centro de investigación en materiales avanzados, México.
- [44] Poole and F. J. Owens. (2007). Introducción a la nanotecnología. Editorial Reverté.
- [45] Rivas Martínez, J. Román Ganzer, and M. L. Cosme Huertas. (2010). Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono, Madrid España, Editorial Fundación Madrid para el conocimiento.
- [46] Ferrari and D. M. Basko, (2013). “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” Nat. Nanotechnol., vol. 8, no. 4, pp. 235–246.

- [47] Domingo and G. Santoro. (2007). “Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono,” *Opt. Pura y Apl.*, vol. 40, no. 2, pp. 175–186.
- [48] Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and R. Saito. (2002). “Raman spectroscopy on one isolated carbon nanotube,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 323, no. 1–4, pp. 15–20.
- [49] Casaos Ansón, A. (2005). “Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía, (Tesis doctoral)” Universidad de Zaragoza.
- [50] Fólíco and F. M. O. (2014). “Calentamiento por Fotoactivación de NanoTubos de Carbono de pared simple Funcionalizados con Ácido Fólico ( NTC-AF ),” *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol 38, pp. 152.
- [51] Z.-M. Inc. (2019). “Potencial Zeta,” Zeta-Meter Inc., 2008. [Online]. Available: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/measurement-type/zeta-potential>. [Accessed: 06-May-2019].
- [52] Lenntech, “Potencial Zeta - Lenntech.” [Online]. Available: <https://www.lenntech.es/potential-zeta.htm>. [Accessed: 06-May-2019].
- [53] ASTM International, Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens, no. C39/C39M – 17b. 2015, pp. 1–7.
- [54] ASTM International, Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens. 2015, pp. 1–7.
- [55] Smith and J. Hashemi. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, cuarta edición, México, McGraw-Hill Education

- [56] Askeland. D. R. (1984). Ciencia e ingeniería de materiales, Sexta Edición, México, Editorial Cengage learning.
- [57] De la Torre Ibarra and M. F. González Rodríguez. (2017). “Análisis de fractura en ensayos de compresión para materiales compuestos utilizando pruebas ópticas no destructivas, (Tesis de maestría)” Centro de investigaciones en óptica, A.C, México.
- [58] Vanegas-Useche, L. (2018). Diseño de elementos de máquinas, primera edición, Colombia, Editorial Universidad Tecnológica de Pereira.
- [59] Pino-Minguez, J. (2008). “Estudio nanométrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirugía ortopédica, (Tesis doctoral)” Universidad de Santiago de Compostela, España.
- [60] Zaton-Orcasitas, L. Fernández Carrasco, and D. Torrenas Martin. (2015). “Empleo de aditivos en la fabricación de materiales, (Tesis de maestría)” Escola Técnica Superior d’Enginyeria de Camins, Canals i Ports, Barcelona.
- [61] R. Herman and Bogue. (1997) “The Chemistry of Portland Cement,” in Cement chemistry, Second., H. Taylor, Ed., pp. 55–87.
- [62] Reales et al., O. A. M. (2018). “Reinforcing Effect of Carbon Nanotubes / Surfactant Dispersions in Portland Cement Pastes,” Advances in civil engineering., vol. 2018.
- [63] ASTM International, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars ( Using 2-in . or [ 50-mm ] Cube Specimens ), no. C109/C109M – 11b. 2010, pp. 1–9.

- [64] ASTM International, Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory, no. C192/C192M – 16a Standard. 2007, pp. 1–8.
- [65] Prasankumar, R. P. and Taylor, A. J. (2011). Optical techniques for solid-state materials characterization, 1 st, CRC Press.
- [66] Hodkiewicz, J. (2010). “Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy - application note,” Thermo Fish. Sci.
- [67] Frmyr, F. K. Hansen, and T. Olsen. (2012). “The optimum dispersion of carbon nanotubes for epoxy nanocomposites: Evolution of the particle size distribution by ultrasonic treatment,” J. Nanotechnol., vol. 2012.
- [68] Duan, Q. Wang, and F. Collins. (2011). “Dispersion of carbon nanotubes with SDS surfactants: a study from a binding energy perspective,” Chem. Sci., vol. 2, no. 7, p. 1407.
- [69] Abu Al-Rub, A. I. Ashour, and B. M. Tyson. (2012). “On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites,” Constr. Build. Mater., vol. 35, pp. 647–655.
- [70] Ryabenko, T. V Dorofeeva, and G. I. Zvereva. (2004). “UV – VIS – NIR spectroscopy study of sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing and Van-der-Waals SWNT / SWNT interaction. Verification of the SWNT content measurements by absorption spectroscopy,” Carbon., vol. 42, pp. 1523–1535.
- [71] Grossiord, P. Van Der Schoot, J. Meuldijk, C. E. Koning, P. O. Box, and A. X. E. V. (2007). “Determination of the Surface Coverage of Exfoliated Carbon Nanotubes by Surfactant Molecules in Aqueous Solution,” Langmuir., no. 23, pp. 3646–3653.

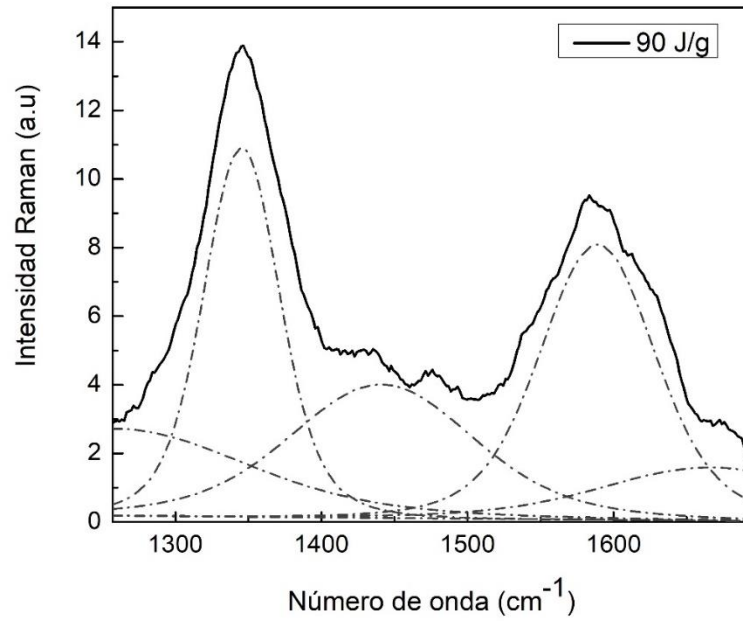
- [72] Castillo-León, J. J. (2012). “Diseño y preparación de nanocompuestos funcionalizados con ácido fólico y sus aplicaciones biomédicas (Tesis de maestría),” Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [73] Saito, R. et al. (1992). “Electronic structure of chiral graphene tubules structure of chiral graphene tubules,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 2204, pp. 67–70.
- [74] Kumazawaa, Y. et al. (1999). “Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes,” *Synthetic Metals*, vol. 103, pp. 2555–2558.
- [75] Alafogianni, K. Dassios, S. Farmaki, S. K. Antiohos, T. E. Matikas, and N. M. Barkoula. (2016). “On the efficiency of UV-vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 495, pp. 118–124.
- [76] Li H. and Y. Qiu. (2019). “Dispersion, sedimentation and aggregation of multiwalled carbon nanotubes as affected by single and binary mixed surfactants,” *R. Soc. Open Sci.*, vol. 6, no. 7,
- [77] Di Crescenzo, P. Di Profio, G. Siani, R. Zappacosta, and A. Fontana. (2016). “Optimizing the Interactions of Surfactants with Graphitic Surfaces and Clathrate Hydrates,” *Langmuir*, vol. 32, no. 26, pp. 6559–6570.
- [78] Blanch, C. E. Lenehan, and J. S. Quinton. (2010). “Optimizing Surfactant Concentrations for Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution,” *Phys. Chem. A*, no. Cmc, pp. 9805–9811.

- [79] Léo, R. F. S. Lima, J. B. A. Paulo, and M. A. C. Duarte. (2009). “Estudio comparativo de sulfato de aluminio y semillas de moringa oleifera para la depuración de aguas con baja turbiedad,” *Inf. Tecnol.*, vol. 20, no. 5, pp. 3–12.
- [80] Hang Zhao. (2015). “Preparation and characterization of carbon micro/nano hybrids and their functional composites, (Tesis de doctoral)” L’Universite Paris-Saclay, Paris.
- [81] Sanchez and K. Sobolev. (2010). “Nanotechnology in concrete – A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 2060–2071.
- [82] Gowripalan, N. (2020). “Autogenous Shrinkage of Concrete at Early Ages,” *Lect. Notes Civ. Eng.*, vol. 37, no. December, pp. 269–276.
- [83] DeAndrade Viera, S. (2017). “Análisis teórico experimental de morteros de base cemento con adición de nano partículas, (Tesis de maestría)” Universidad Politecnica de Madrid.
- [84] Y. Gao, H. Jing, M. Du, and W. Chents. (2018). “Dispersion of multi-walled carbon nanotubes stabilized by humic acid in sustainable cement composites,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 10.
- [85] Han, X. Yu, and J. Ou. (2011). “Multifunctional and Smart Carbon Nanotube Reinforced Cement-Based Materials,” *Nanotechnol. Civ. Infrastruct.*, pp. 1–47.
- [86] Mamlouk, M. S. y Zaniewski, J. P. (2000). *Materiales para Ingeniería Civil*. Editorial PEARSON Prentice Hall. Segunda Edición. Madrid. Recuperado de: [https://www.academia.edu/32903208/Materiales\\_Para\\_Ingenier%C3%ADa\\_Civil\\_-\\_Michael\\_S.\\_Mamlouk\\_and\\_John\\_P.\\_Zaniewski\\_2da\\_Edici%C3%B3n\\_](https://www.academia.edu/32903208/Materiales_Para_Ingenier%C3%ADa_Civil_-_Michael_S._Mamlouk_and_John_P._Zaniewski_2da_Edici%C3%B3n_)

## ANEXOS

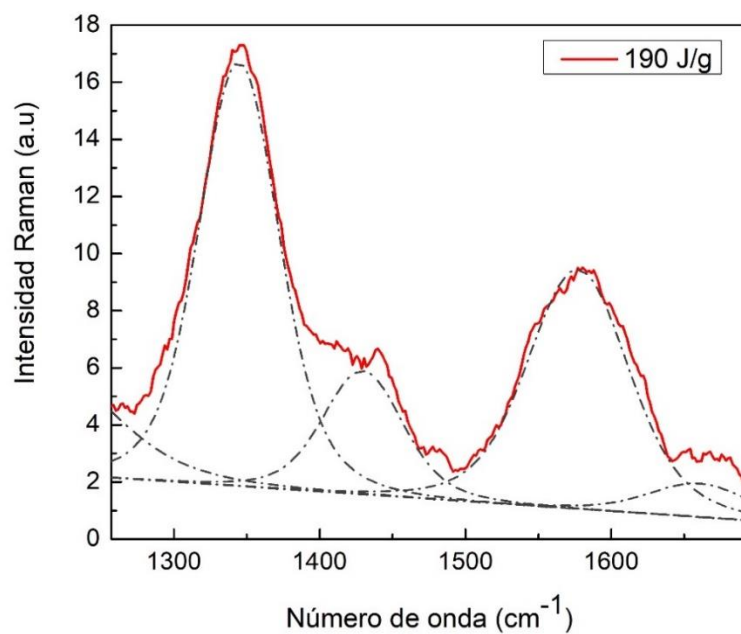
### ANEXO 1 – RESULTADOS

#### Espectroscopia Raman

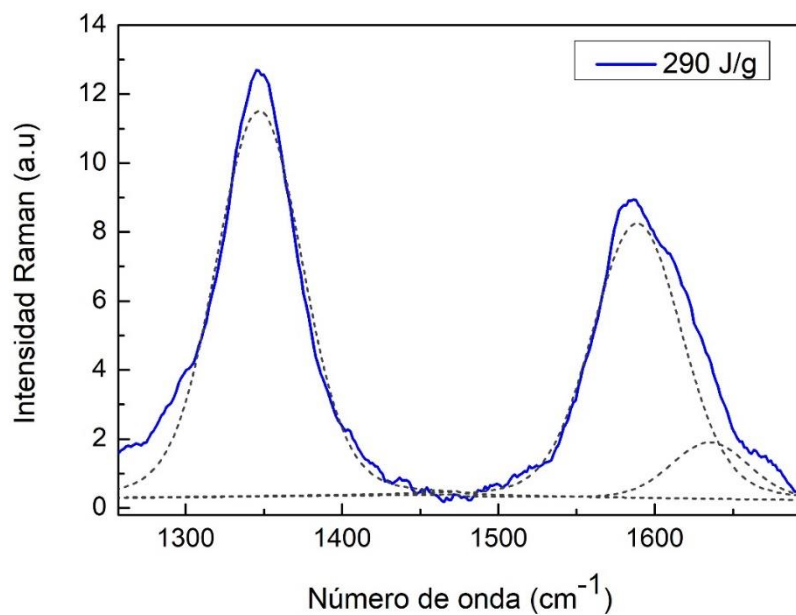


**Figura 1.** Deconvolución del espectro Raman de dispersiones de MWCNT en agua+TX-100 con energía de 90 J/g

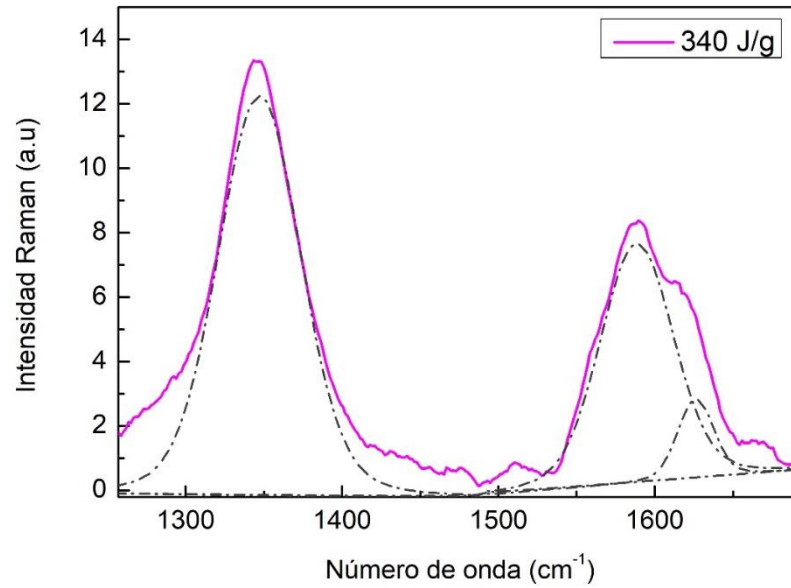




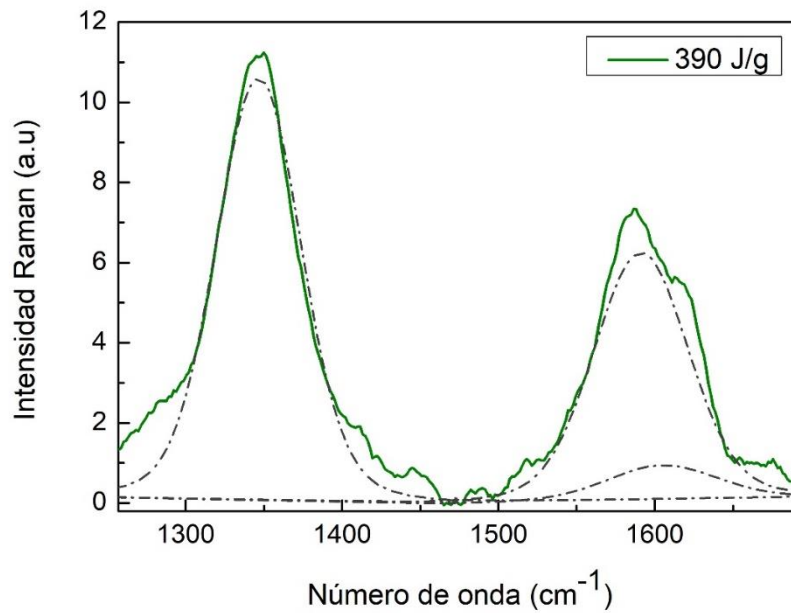
**Figura 2.** Deconvolución del espectro Raman de dispersiones de MWCNT en agua+TX-100 con energía de 190 J/g



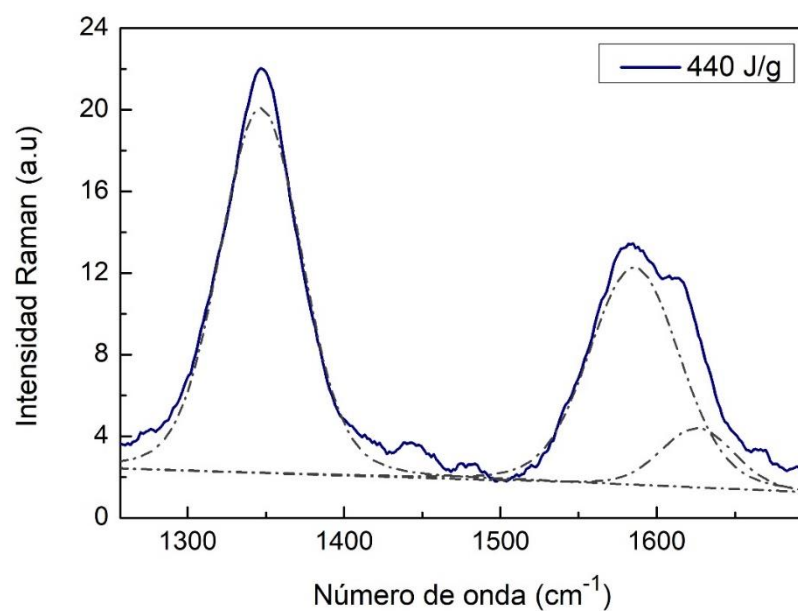
**Figura 3.** Deconvolución del espectro Raman de dispersiones de MWCNT en agua+TX-100 con energía de 290 J/g



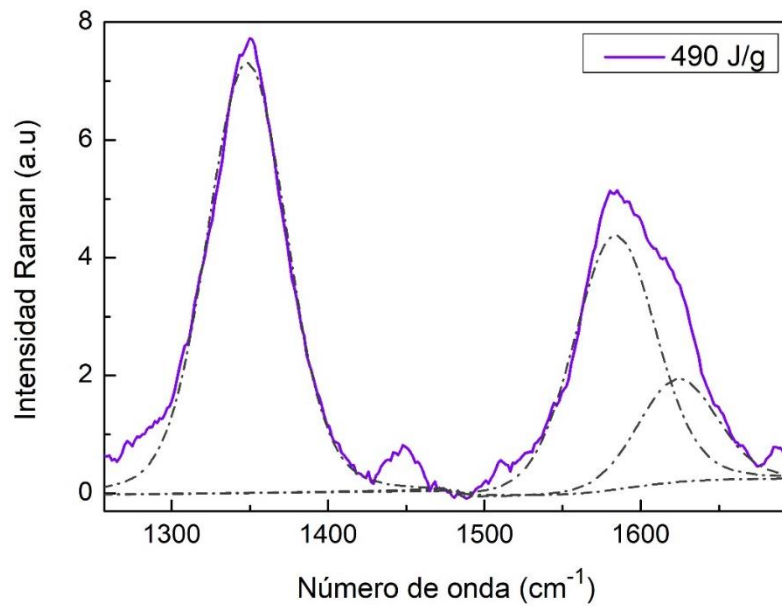
**Figura 4.** Deconvolución del espectro Raman de dispersiones de MWCNT en agua+TX-100 con energía de 340 J/g



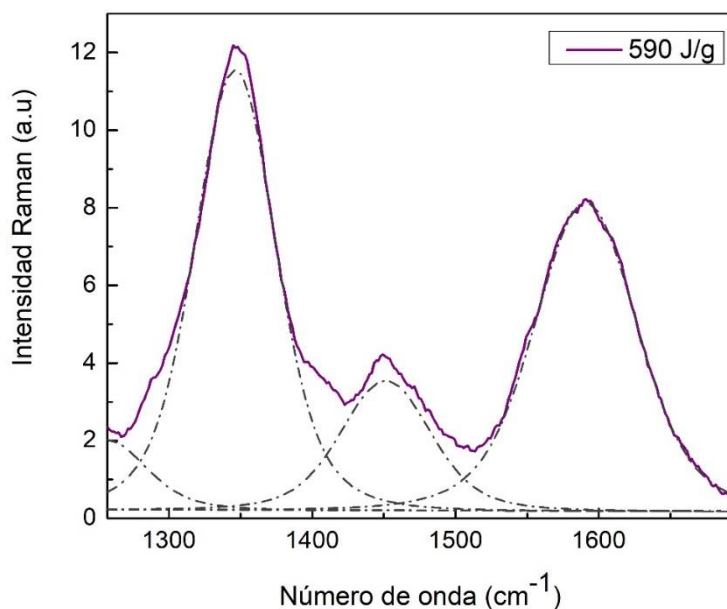
**Figura 5.** Deconvolución del espectro Raman de dispersiones de MWCNT en agua+TX-100 con energía de 390 J/g



**Figura 6.** Deconvolución del espectro Raman de dispersiones de MWCNT en agua+TX-100 con energía de 440 J/g



**Figura 7.** Deconvolución del espectro Raman de dispersiones de MWCNT en agua+TX-100 con energía de 490 J/g



**Figura 8.** Deconvolución del espectro Raman de dispersiones de MWCNT en agua+TX-100 con energía de 590 J/g

## ANEXO 2 - APORTES Y PARTICIPACIÓN EN EVENTOS CIENTÍFICOS

### Producción científica:

1. L. M. Echeverry-Cardona, B. Segura-Giraldo, E. Restrepo-Parra, and D. Garces-Lopez, "Oxide-reduction processes in metallurgical residues for possible uses in batteries," *Contemp. Eng. Sci.*, vol. 11, no. 81, pp. 4007–4020, 2018.
2. M. J. Rivera-Chaverra, V. Londoño-Calderón, L. M. Echeverry-Cardona, S. Ospina-Arroyave, E. Restrepo-Parra, and P. J. Arango, "Técnicas de preparación de sustratos para la producción de recubrimientos Substrate preparation techniques for the production of coatings .," *Sci. Tech.*, no. xx, pp. 1–7, 2018.

### Asistencia a eventos científicos :

1. XXVIII Congreso Nacional de Física, Armenia, Colombia, 2019.
2. 1<sup>st</sup> applied physics engineering and innovation conference in conjunction with the 6<sup>th</sup> Colombian conference of engineering physics, Bucaramanga, Colombia, 2018.
3. XXVII International Materials Research Congress, Cancún, México, 2018.
4. XXVII Congreso Nacional de Física, Cartagena, Colombia, 2017.
5. XXVI Congreso Nacional de Física, Manizales, Colombia, 2015.

**Experiencia investigativa:**

1. Desarrollo de un sistema automático de tratamiento magnético de semillas asociado a un entorno integrado de simulaciones y optimización del diseño de experimentos, Colciencia, 2019-2021.
2. Detección de ADN genómico usando microestructuras de ZnO mediante la espectroscopia raman como método de sondeo, Universidad Nacional de Colombia, 2016.
3. Evaluación de la citotoxicidad de composites fluorhidroxiapatita anclados a nanopartículas de plata para aplicación en biotecnología, Universidad Nacional de Colombia, 2015.
4. Prototipado de un pulidor mecánico para la preparación de sustratos de acero en la deposición de recubrimientos duros, Universidad Nacional de Colombia, 2015.
5. Fabricación de un pulidor como implemento para la preparación de superficie de sustratos usados para la deposición de recubrimientos por técnicas PVD, Universidad Nacional de Colombia, 2014-2015.